

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-110363  
(P2002-110363A)

(43)公開日 平成14年4月12日 (2002.4.12)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 05 B 33/22		H 05 B 33/22	Z 3 K 0 0 7
C 09 K 11/06	6 4 0	C 09 K 11/06	6 4 0
	6 9 0		6 9 0
H 05 B 33/02		H 05 B 33/02	
33/14		33/14	B

審査請求 未請求 請求項の数30 O.L (全29頁)

(21)出願番号	特願2000-302817(P2000-302817)	(71)出願人 000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(22)出願日	平成12年9月29日 (2000.9.29)	(72)発明者 今西 泰雄 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
		(74)代理人 100075096 弁理士 作田 康夫 Fターム(参考) 3K007 AB03 BB06 CA01 CB01 DA05 DB03 EA04 FA01

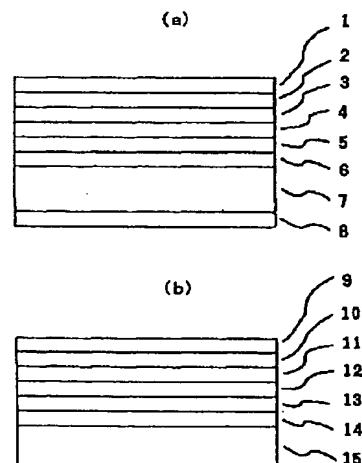
(54)【発明の名称】 有機電界発光素子及びそれを用いた光電子素子

(57)【要約】

【課題】従来の手法では配向化により素子面に垂直方向については取り出し効率が向上していたが、発光層の屈折率異方性が高まるために反射損失が大きくなり、期待される程の取り出し効率向上を得ることができなかつた。また、指向性が強すぎて、視野角特性が劣化していた。

【解決手段】設計指針に従って、用いる発光材料の遷移双極子モーメントが最適方向となるように分子配向を調整する。と同時に、中間層を設けることで、屈折率の調整や指向性の緩和を行う。

図 1



1 … 保護層 6,10… 透明陽極  
2,14… 陰極 7 … 透明基板  
3,13… 電子注入層 8,9 … 取出し最表面  
4,12… 配向発光層 15… 基板  
5,11… 正孔注入層

【特許請求の範囲】

【請求項1】正負の両電荷の注入、輸送することが可能で、該正負の両電荷により生成された正孔と電子の再結合により光を発生可能な有機電界発光素子であり、かつ該有機電界発光素子に含まれる再結合による発光物質または該発光物質からの光を受けて二次的に光を発生させることが可能な蛍光物質を含むことが可能な有機電界発光素子において、該光を発生する物質層内部において異方的に光を発生することが可能な少なくとも1つの発光物質または蛍光物質を含み、かつ該発光物質または蛍光物質を構成する分子の中の光の発生に関与する分子骨格の遷移双極子モーメントの大部分がその物質が属する層の中で光の取り出し面の法線方向に対して0度から70度の間の角度で分布することを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項2】請求項1の有機電界発光素子において、該光を異方的に発生する物質層の外部に取り出される光は、偏光特性を有していることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項3】請求項1又は2の有機電界発光素子において、

該光を異方的に発生する物質層外部にあって、かつ該有機電界発光素子外部への光の取り出し界面との間に第1種の中間層を含み、かつ該第1種の中間層の屈折率が該光を異方的に発生する物質層の屈折率よりも低いか、または該第1種の中間層の屈折率が1.42以下であることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項4】請求項1～3のいずれかに記載の有機電界発光素子において、

該第1種の中間層の厚みが取り出される光の波長以上の長さを持つことを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項5】請求項1～4のいずれかに記載の有機電界発光素子において、

異方的に光を発生する該物質層から取り出される光の強度分布の最大強度を示す方位が、光を素子外部に取り出す取り出し界面の法線軸に対して0度から60度の範囲に存在していることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項6】請求項1～5のいずれかに記載の有機電界発光素子において、

該発光物質からの光を受けて二次的に光を発生させることができ可能な蛍光物質が異方的に光を発生していることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項7】正負の両電荷の注入、輸送することが可能で、該正負の両電荷により生成された正孔と電子の再結合により光を発生可能な有機電界発光素子であり、かつ該有機電界発光素子に含まれる再結合による発光物質または該発光物質からの光を受けて二次的に光を発生させることができ可能な蛍光物質を含むことが可能な有機電界発光素子において、

該光を発生する物質層外部にあって、かつ該有機電界発

光素子外部への光の取り出し界面との間に第2種の中間層を含み、かつ該物質層から取り出される光の強度分布が該第2種の中間層を通過した後に拡大していることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項8】請求項7の有機電界発光素子において、該第2種の中間層が光散乱することが可能であるか、または光路を拡散させることができあることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項9】正負の両電荷の注入、輸送することが可能で、該正負の両電荷により生成された正孔と電子の再結合により光を発生可能な有機電界発光素子であり、かつ該有機電界発光素子に含まれる再結合による発光物質または該発光物質からの光を受けて二次的に光を発生させることができ可能な蛍光物質を含むことが可能な有機電界発光素子において、

該光を発生する物質層外部にあって、かつ該有機電界発光素子外部への光の取り出し界面とは反対の方向に第3種の中間層を有し、かつ該第3種の中間層によって該物質層から第3種中間層側に取り出された光が反射されることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項10】請求項9の有機電界発光素子において、該第3種の中間層によって該物質層から第3種中間層側に取り出された光が正反射以外の方向に反射されることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項11】正負の両電荷の注入、輸送することが可能で、該正負の両電荷により生成された正孔と電子の再結合により光を発生可能な有機電界発光素子であり、かつ該有機電界発光素子に含まれる再結合による発光物質または該発光物質からの光を受けて二次的に光を発生させることができ可能な蛍光物質を含むことが可能な有機電界発光素子において、

該光を発生する物質層が該有機電界発光素子外部への光の取り出し界面に対して平行でない接觸面を有する隔壁によって区切られており、かつ該隔壁が発光層を横断する高さにわたって形成されているか、または発光層以外の層または基板に形成されていることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項12】請求項11の有機電界発光素子において、

取り出し界面から臨む該隔壁の形状が多角形であり、かつ該多角形を形成する隔壁面のうち少なくとも2つが平行であることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項13】請求項11又は12の有機電界発光素子において、

該多角形を形成する平行な隔壁対のうち少なくとも一つが、発生する光の波長の4分の1から2波長分の長さであることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項14】請求項11の有機電界発光素子において、

取り出し界面から臨む該隔壁の形状が円形であることを

特徴とする有機電界発光素子。

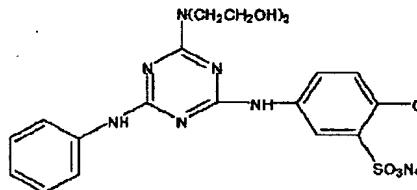
【請求項15】請求項14の有機電界発光素子において、円形の該隔壁の直径が、発生する光の波長の4分の1から2波長分の長さであることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項16】請求項11～16のいずれかに記載の有機電界発光素子において、該隔壁の光の取り出し界面に対して平行でない接触面が該光を発生する物質層から取り出される光を反射または屈折させることができることを特徴とする有機電界発光素子及びそれを用いた光電子素子。

【請求項17】請求項11～16のいずれかに記載の有機電界発光素子において、該隔壁での反射が正反射でないことを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項18】請求項7～17のいずれかに記載の有機電界発光素子において、該光を発生する物質層外部にあって、該物質層を挟む1対以上の共振器鏡となる第4種の中間層対を含み、かつ該第4種中間層対の間の距離が発生する光の波長の4分の1から2波長分の長さの整数倍であることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項19】請求項7～18のいずれかに記載の有機電界発光素子において、正負の両電荷の注入、輸送することが可能で、該正負の両電荷により生成された正孔と電子の再結合により光を発生可能な有機電界発光素子であり、かつ該有機電界発光素子に含まれる再結合による発光物質または該発光物質からの光を受けて二次的に光を発生させることができ可能な蛍光物質を含むことが可能な有機電界発光素子及びそれを用いた光電子素子において、該光を発生する物質層内部において異方的に光を発生することが可能な少なくとも1つの発光物質または蛍光物質を含み、かつ該発光物質または蛍光物質を構成する分子の中の光の発生に関与する分子骨格の遷移双極子モーメントの大部分がその物質が属する層の中で光の取り出



【請求項24】請求項1～23のいずれかに記載の有機電界発光素子において、該光を発生する物質層に対して基板側とは反対側の界面より取り出されることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項25】請求項1～24のいずれかに記載の有機電界発光素子において、該有機電界発光素子がアモルファスシリコン薄膜トラン

シ面の法線方向に対して0度から70度の間の角度で分布することを特徴とし、

該光を発生する物質層外部にあって、かつ該有機電界発光素子外部への光の取り出し界面との間に第2種の中間層を含み、かつ該物質層から取り出される光の強度分布が該第2種の中間層を通過した後に拡大していることを特徴とするか、または、該光を発生する物質層外部にあって、かつ該有機電界発光素子外部への光の取り出し界面とは反対の方向に第3種の中間層を有し、かつ該第3種の中間層によって該物質層から第3種中間層側に取り出された光が反射されることを特徴とするか、または該光を発生する物質層が該有機電界発光素子外部への光の取り出し界面に対して平行でない接触面を有する隔壁によって区切られており、かつ該隔壁が発光層を横断する高さにわたって形成されているか、または発光層以外の層または基板に形成されていることを特徴とする有機電界発光素子。

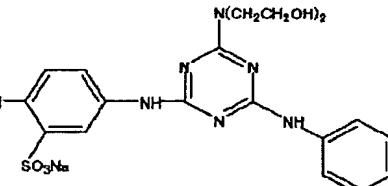
【請求項20】請求項1～19のいずれかに記載の有機電界発光素子において、該隔壁が素子膜面内において発生した偏光方向に平行な方向には形成されているが、偏光方向に垂直な方向には形成されていないことを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項21】請求項1～20のいずれかに記載の有機電界発光素子において、光取り出し面の法線方向に対して0°方向での輝度の半値を示す方向が40°以上であることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項22】該有機電界発光素子及びそれを用いた光電子素子において、該光を発生する物質層にイオン性の有機化合物を含むことを特徴とする請求項1から21に記載の有機電界発光素子及びそれを用いた光電子素子。

【請求項23】請求項1～22のいずれかに記載の有機電界発光素子において、【化学式1】の構造の有機化合物を含むことを特徴とする有機電界発光素子及びそれを用いた光電子素子。

#### 【化1】



ジスタまたは多結晶シリコン薄膜トランジスタを形成した基板上に形成されているか、または有機薄膜トランジスタを形成した基板上に形成されたことを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項26】請求項1～24のいずれかに記載の有機電界発光素子において、該有機電界発光素子がアモルファスシリコン薄膜トラン

ジスタまたは多結晶シリコン薄膜トランジスタを形成した基板、または有機薄膜トランジスタを形成した基板と別個に形成された後、一体化されたことを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項27】正負の両電荷の注入、輸送することが可能で、該正負の両電荷により生成された正孔と電子の再結合により光を発生可能な有機電界発光素子であり、かつ該有機電界発光素子に含まれる再結合による発光物質または該発光物質からの光を受けて二次的に光を発生させることができない蛍光物質を含むことが可能な有機電界発光素子を用いた光電子素子において、該光を発生する物質層内部において異方的に光を発生することが可能な少なくとも1つの発光物質または蛍光物質を含み、かつ該発光物質または蛍光物質を構成する分子の中の光の発生に関与する分子骨格の遷移双極子モーメントの大部分がその物質が属する層の中で光の取り出し面の法線方向に対して0度から70度の間の角度で分布することを特徴とする有機電界発光素子を用いた光電子素子。

【請求項28】正負の両電荷の注入、輸送することが可能で、該正負の両電荷により生成された正孔と電子の再結合により光を発生可能な有機電界発光素子であり、かつ該有機電界発光素子に含まれる再結合による発光物質または該発光物質からの光を受けて二次的に光を発生させることができない蛍光物質を含むことが可能な有機電界発光素子を用いた光電子素子において、

該光を発生する物質層外部にあって、かつ該有機電界発光素子外部への光の取り出し界面との間に第2種の中間層を含み、かつ該物質層から取り出される光の強度分布が該第2種の中間層を通過した後に拡大していることを特徴とする有機電界発光素子を用いた光電子素子。

【請求項29】正負の両電荷の注入、輸送することが可能で、該正負の両電荷により生成された正孔と電子の再結合により光を発生可能な有機電界発光素子であり、かつ該有機電界発光素子に含まれる再結合による発光物質または該発光物質からの光を受けて二次的に光を発生させることができない蛍光物質を含むことが可能な有機電界発光素子を用いた光電子素子において、

該光を発生する物質層外部にあって、かつ該有機電界発光素子外部への光の取り出し界面とは反対の方向に第3種の中間層を有し、かつ該第3種の中間層によって該物質層から第3種中間層側に取り出された光が反射されることを特徴とする有機電界発光素子を用いた光電子素子。

【請求項30】正負の両電荷の注入、輸送することが可能で、該正負の両電荷により生成された正孔と電子の再結合により光を発生可能な有機電界発光素子であり、かつ該有機電界発光素子に含まれる再結合による発光物質または該発光物質からの光を受けて二次的に光を発生させることができない蛍光物質を含むことが可能な有機電界

発光素子を用いた光電子素子において、

該光を発生する物質層が該有機電界発光素子外部への光の取り出し界面に対して平行でない接触面を有する隔壁によって区切られており、かつ該隔壁が発光層を横断する高さにわたって形成されているか、または発光層以外の層または基板に形成されていることを特徴とする有機電界発光素子を用いた光電子素子。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規な有機電界発光素子に係り、薄膜、軽量、高精細にして、高効率な有機電界発光素子、及びそれを用いた薄膜平面ディスプレイ、小型携帯投射型ディスプレイ、携帯電話表示素子、携帯型パーソナルコンピュータ用ディスプレイ、リアルタイム電子掲示板、光発光ダイオード、レーザ、2次元光パターン発生素子、光コンピュータ、光クロスコネクタ、光ルータ等の各種新規光電子素子及びそれを用いたシステム、サービスに関する。

##### 【0002】

【従来の技術】昨今、各種携帯電話や移動体端末、モバイルコンピュータ、カーナビゲーション等の普及により、軽量で、高精彩、高輝度でかつ安価な小型平面ディスプレイへの要求は高まっている。また、家庭内やオフィスにおいても、省スペース型のデスクトップディスプレイや壁掛けテレビ等の平面ディスプレイが、従来のCRT管ディスプレイから置き換わりつつある。特に、高速インターネットの普及やデジタル放送の進展により、数百～数ギガビット／秒級のデジタル信号伝送が有線、無線の双方で実用化され、一般利用者が極めて大容量の情報をリアルタイムにやり取りする時代に移りつつある。このことから、これら平面ディスプレイに対する要求は従来以上の軽量性、高精彩、高輝度、低価格に加えて、デジタル信号処理可能な高速表示性が求められている。

【0003】このような平面ディスプレイとしては、液晶ディスプレイ(Liquid Crystal Display, LCD)やプラズマディスプレイ(Plasma Display, PD)、フィールドエミッションディスプレイ(Field Emission Display, FED)等が検討されているが、これら各種平面ディスプレイに加えて、近年有機電界発光素子(Organic Electroluminescence Device, OLED)または有機発光ダイオード(Organic Light Emitted Diode, OLEd)と呼ばれる新しい型の平面ディスプレイが着目されつつある。有機電界発光素子とは、陰極と陽極の間に挟んだ有機化合物に電流を流すことにより、その中に含まれる蛍光性または燐光性の有機分子を発光させることで表示する素子である。文献(有機LED素子の残された重要な課題と実用化戦略)、ぶんしん出版、1999年中、第1～11頁、佐藤佳晴著、『序章 材料・デバイスの現状と課題』)によると、有機電界発光素子の研究は古くはアントラセンやペ

リレン等の有機半導体単結晶を中心に検討が進められていたが、1987年にTangらが発光性の有機化合物薄膜と正孔輸送性の有機化合物薄膜とを積層した2層型の有機電界発光素子を提案し (C. W. Tang and S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913, 1987年), 発光特性の大幅な向上が可能 (発光効率 1.5 lm/W, 駆動電圧 10V, 輝度 1000 cd/m<sup>2</sup>) になったことがその研究の出発点である。その後、色素ドープ技術や、高分子OLED, 低仕事関数電極, マスク蒸着法等々の要素技術が研究開発され、1997年に単純マトリックス方式と呼ばれる電荷注入方式での有機電界発光素子が一部実用化されている。更に、アクティブマトリックス方式と呼ばれる新しい電荷注入方式での有機電界発光素子の開発も検討されつつある。

【0004】このような有機電界発光素子は、以下のような原理で駆動されている。すなわち、蛍光性または燐光性の有機発光材料を一対の電極間に薄膜化させて、正負の電極から電子と正孔を注入させる。有機発光材料中において、注入電子は発光性分子の最低非占有分子軌道 (Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) に入った1電子化有機分子 (単に電子という) となり、また注入正孔は発光性分子の最高占有分子軌道 (Highest occupied molecular orbital, HOMO) に入った1正孔化有機分子 (単にホールという) となって、有機材料中をそれぞれ対向電極に向けて移動する。その途中で電子とホールが出会い発光性分子の一重項または三重項励起状態が形成され、それが光を輻射しながら失活することで、光を放出する。一般に有機発光材料には各種レーザ色素のように光励起に対する量子効率の高い材料が数多く知られているが、それらを電荷注入により発光させようとすると、多くの有機化合物が絶縁体であるために電子とホールの電荷輸送性が低く、数百V級の高電圧が初期の有機電界発光素子には必要であったが、複写機の感光体として用いられている有機電子写真感光体の電荷輸送性能の高さを利用し、電荷 (ホール) を輸送する薄膜と発光する薄膜とに機能分離することで発光特性を向上させたものが、先に述べたTangの2層型の有機電界発光素子であり、今日ではもう一つの電荷の電子の輸送性を別の有機薄膜に担わせた3層型の有機電界発光素子が報告されている。これ以外に、ホールと電子の有機材料への注入特性を向上させるための電荷注入層や両者の再結合確率を上げるためのホール停止層等、各種機能を担わせた薄膜を追加することで、機能分離型、多層膜型の有機電界発光素子が提案されている。しかしながら、その発光のもととなる部分は、有機発光層に含まれる有機発光分子からの励起状態の失活過程における光輻射であることには変わりがない。

$$\eta_{\phi}(\text{ext}) = \eta_{\text{ext}} \times \eta_{\phi}(\text{int}) \quad \dots (1)$$

ここで、 $\eta_{\phi}(\text{int})$  は素子内部での素子を流れる電子またはホール1個当たりの放出光子数を表わす内部量子効

【0005】文献 (有機エレクトロニクス材料研究会編, 『有機LED素子の残された重要な課題と実用化戦略』, ぶんしん出版, 1999年中, 第25~38頁、浜田裕次著、『第2節 発光材料の現状と課題』) によると、蛍光または燐光を発する有機発光材料は、インキ、染料、シンチレータ等様々な用途で開発されたものが数多く知られており、有機電界発光素子にはこれらの有機発光材料が利用されている。その種類は分子量で分けると大きく、低分子系と高分子系に分類され、低分子系は真空蒸着法等のドライプロセスで、高分子系はキャスト法で薄膜形成されている。Tang以前の初期の有機電界発光素子で高効率な素子を得られなかつた理由の一つが良質な有機薄膜を形成することができなかつたことによると言われ、特に低分子系で必要な条件として、(1) 真空蒸着法にて、薄膜 (100 nmレベル) の作製可能、(2) 製膜後均一薄膜構造維持可能 (結晶の析出なし)、(3) 固体状態での高蛍光量子収率、(4) 適度なキャリア輸送性、(5) 耐熱性、(6) 精製容易、(7) 電気化学的に安定、等が挙げられている。また、発光過程の分類から、直接電子とホールの再結合によって発光する発光材料と発光材料から発生した光励起によって発光する蛍光材料 (またはドーパント材料) 等に分けられる場合もある。また、化学構造上の違いからは、金属錯体型発光材料 (配位子として8-キノリノール、ベンゾオキサゾール、アゾメチン、フラボン等。中心金属としてはAl, Be, Zn, Ga, Eu, Pt等) と蛍光色素系発光材料 (オキサジアゾール、ピラゾリン、ジスチリルアリーン、シクロペンタジエン、テトラフェニルブタジエン、ビスチリルアントラセン、ペリレン、フェナントレン、オリゴチオフェン、ピラゾロキノリン、チアジアゾロピリジン、層状ペロスカイト, p-セキシフェニル、スピロ化合物等) 等が知られている。

【0006】このように有機電界発光素子の発光材料及び素子化プロセスについては、多種多様な材料及び手法が検討されてきた。このような有機電界発光素子から最大でどの程度の効率で発光量を得ることができるかについては、未だ明確でないところが多い。文献 (有機エレクトロニクス材料研究会編, 『有機LED素子の残された重要な課題と実用化戦略』, ぶんしん出版, 1999年中, 第105~118頁、筒井哲夫著、『第1節 発光効率の解釈と限界』) によると、有機電界発光素子の外部に取り出される光エネルギーは素子を流れる電子またはホール1個当たりの放出光子数で与えられ、これを電界発光の外部量子効率  $\eta_{\phi}(\text{ext})$  で表わすと、以下の関係があることが知られている。

【0007】

$$\eta_{\phi}(\text{ext}) = \eta_{\text{ext}} \times [\gamma \times \eta_r \times \eta_f] \quad \dots (1)$$
率、 $\eta_{\text{ext}}$  は素子内部で発生した光が素子界面での反射や吸収より減少させられた後の素子外部への光の取り出

し効率を示す。また、 $\gamma$ は素子内部に注入される電子とホールの数の比率に相当するチャージバランス、 $\eta_r$ は注入された電荷から発光に寄与する  $i$  重項励起子を発生する割合を示す一重項励起子生成効率、 $\eta_f$  は一重項励起子の中で光を発生して失活する割合を示す発光量子効率を表わす。これら素子外部への発光量に相当する外部量子効率  $\eta_\phi$  (ext) は発光材料自身の性質によって決まる  $\eta_r$  及び  $\eta_f$  と、素子への電子とホールの注入比によって決まる  $\gamma$ 、及び素子の構造によって決まる  $\eta_{ext}$  とに大きく分けることができる。 $\eta_r$  及び  $\eta_f$  とは発光材料自身の物性に関係する効率であり、用いる発光材料によって一義的に決定される。また、 $\gamma$  は電極とそれに接する有機層との電気的ポテンシャル差や界面ポテンシャル

$$\eta_{ext} = 1 / (2 n^2)$$

で与えられる。多くの有機電界発光素子の発光層またはそれらを保持するガラス基板の屈折率は 1.6 程度であり、これから  $\eta_{ext} = 0.2$  とされている。これらのことから、全体としての電界発光の外部量子効率  $\eta_\phi$  (ext)  $\leq 0.2 \times 0.25 = 0.05$  となり、その外部量子効率は高々 5% であると言われている。

【0008】有機電界発光素子を実用化する上で、この外部量子効率を向上させることが必須ではあるが、上記従来の有機電界発光素子の外部量子効率には上限があるため、これとは異なる機能を有する有機電界発光素子の開発が進められつつある。その一つの方法は発光材料自身の発光量子効率一重項励起子生成効率  $\eta_r$  を向上させようとするものである。従来の電荷注入及び再結合の過程では一重項励起子が 0.25、三重項励起子が 0.75 の割合で発生する。これに対して、重金属を含有する有機発光材料のスピニ-軌道角運動量相互作用による項間交差によって三重項励起子を一重項励起子にスピニ反転させたり、ナノスケール領域に閉じ込められた三重項励起子同士の衝突による一重項励起子への転換等によって、発光に寄与する励起子の割合を増大させようとするものである。このような新しい励起子発生機構を有する材料として fac tris(2-phenylpyridine)iridium [Ir(ppy)<sub>3</sub>] を用いた項効率発光可能な有機電界発光素子が文献 (M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett. 75, 4-6, 1999) に紹介されている。

【0009】もう一つの方法は取り出し効率  $\eta_{ext}$  を改善することにより素子外部での外部量子効率を向上させようとするものである。すなわち、これまで結晶析出しない均一薄膜構造であることが有機電界発光素子作製上の必要条件とされていたが、この場合発光層を構成する有機発光材料は空間的にランダムな配向状態となっているために、発光は素子内部において全方位に対して等方的に出射されていた。これに対して素子の発光面に対して平行な方向への発光を制御し、かつ垂直方向への発光

ル、有機層中の電子とホールの易動度等によって決まる量であり、電極材料と素子内部の有機材料の物性によって一義的に決まる効率である。これら因子のうち、チャージバランス  $\gamma \leq 1$  である。一重項励起子生成効率  $\eta_r$  は電荷のスピンの関係から  $\eta_r \leq 0.25$  であると言われる。発光量子効率  $\eta_f$  は超放射的過程以外は  $\eta_f < 1$  である。従って、素子内部の有機材料及び電極材料によって決定される因子の部分 (式(1)の  $[\gamma \times \eta_r \times \eta_f]$  の部分) は 0.25 以下であると言われる。一方、取り出し効率は文献 (N. C. Greenham, R. H. Friend, D. D. C. Bradley, Adv. Mater. 6, 491, 1994 年) によると古典光学の反射と屈折の法則によって決定され、発光層の屈折率を  $n$  とすると、

$$\dots (2)$$

を増大させる手段として、例えはラビング法によって 1 軸的に配向させた分子からなる発光層を有する有機電界発光素子について文献 (特開平 4-40413 号) に記載されている。真空中で発光層をドライプロセスによって形成し、発光層を構成する有機分子を光異性化反応によって発光面に平行に配向させて形成した有機電界発光素子においても同様に発光層内部での異方的な発光特性が得られることが文献 (特開平 11-102783 号) に記載されている。しかしながら、これらの文献においては配向化による取り出し効率の向上については具体的には記載されておらず、唯一文献 (特開平 11-102783 号)において素子外部での発光効率が  $0.51 \text{ m/W}$  から  $0.81 \text{ m/W}$  へと 1.6 倍程度向上したことが記載されているに過ぎない。それより以前の文献 (M. Hamaguchi and K. Yoshino, Jpn. J. Appl. Phys. 第 34 卷, 第 L712 頁, 1995 年) には、配向させた有機電界発光素子の発光異方性と取り出し効率についてより詳細な測定がなされている。その第 1 図によると、配向方向に平行な方向と垂直な方向で取り出し光量の著しい差が認められるのに対して、配向させた試料と無配向な試料との間には取り出し光量の顕著な差が見出されていない。

【0010】以上のように、有機電界発光素子においてその発光効率を従来以上に向上させるための手法が検討されているが、これら多数の因子が含まれるために、明確な指針が出されていないのが実情である。

### 【0011】

【発明が解決しようとする課題】このように有機電界発光素子を実用化する上で、この外部量子効率を向上させることが必須ではあるが、上記従来の有機電界発光素子の外部量子効率には上限があり、その一つの方法は発光材料自身の発光量子効率一重項励起子生成効率  $\eta_r$  を向上させようとするもの、及び取り出し効率  $\eta_{ext}$  を改善することにより素子外部での外部量子効率を向上させようとするものである。その中で、特に後者の取り出し効率  $\eta_{ext}$  を改善に関わるより広範な効率向上手段を提供するものである。

【0012】すなわち、従来の有機電界発光素子の取り出し効率の解析においては、発光層内部における発光が等方的であることがその理論的解析の基本であった。また、分子を光の取り出し面に対して1軸的または平行に配向させた場合について取り出し効率が向上することが示唆されていたが、具体的にどの程度の配向度やその方位、あるいはそれに関わるべき発光の放射方位と分子の構造的配向方向との相関関係については不明であった。このため、必ずしも分子の配向方向と最適な取り出し効率を与える配向方向との関係が明確でなく、更には得られる発光の空間方位に関しても絶対的な定量的設計を行うことができなかった。

【0013】更には、異方的な発光状態を形成することにより生じる発光成分自身の偏光性や複屈折性、関係する電子やホールの易動性の変化、それらの発光特性を最終的に素子外部に取り出すための素子と素子外部との界面状態との関係については系統的かつ具体的に検討されていなかった。更には、発光層と素子界面との間に介在する各種中間層との関係についても具体的に考慮されていなかった。また、これらの因子が発光のスペクトル分布に与える影響についても考慮されて来なかつた。このため、これまでの素子の取り出し効率改善手法による外部量子効率の向上性については十分な効果をあげることができなかつた。

【0014】発光パターンの方位制御の手段として、波長オーダの共振長を有する微小共振器構造による制御の方法が知られている。例えば、文献(S. Tokito, Y. Taga, and T. Tsutsui, *Synthetic Metals*, 第91巻、第49頁、1997年)によると、tris(8-quinolinolato) aluminum (Alq3)を発光材料とし、背面側電極兼反射鏡にMg/Ag、光取り出し面側電極をITO、光取り出し面側半透過性鏡に(SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>)誘電体多層膜を用いた微小共振器構造型有機電界発光素子について報告されており、その図3及び図4には微小共振器構造導入により、発光パターンの指向性が高まる効果が報告されている。発光素子正面での光強度を1とした時にその光強度が半分になる放射角度が、微小共振器構造がない場合には60°程度であるのに対して、微小共振器導入によって20°程度に狭まることが示されている。しかしながら、この方法ではその放射の指向性は光の波長によってことなり、見る角度によってはスペクトルが大きく変化すると共に、指向性が極度に高まるために有機電界発光素子のディスプレイとしての応用を考えた場合には視野角が狭まるという問題が生じていた。また、別の手法として、文献(特開平11-102783号)によると、発光層を真空中でのドライプロセスによって形成し、かつ前記発光層を構成する有機化合物分子を発光面に対して平行に配向することにより、発光効率を向上させる手法について報告されている。それによると、従来の発光層は発光有機分子が3次元的にランダムに配向しているた

めに発光効率は約0.2が限界であったが、この手法によると発光面垂直な方向への発光効率に優れており、その場合発光分子は発光面に平行な面内では2次元的にランダムに配向していてもよい、とされている。しかしながら、この手法では、その図3に示されているように、発光素子正面での光強度を1とした時にその光強度が半分になる放射角度が、やはり20°程度であり、指向性が高くなり過ぎる問題点があつた。

【0015】すなわち、有機電界発光素子としての特性である発光効率や取り出し効率、指向性、異方性等について、全体としての特性向上にとって総合的な最良の素子条件について提案がなかつた。

【0016】また、他の平面ディスプレイには見られない有機電界発光素子に特有の効果を利用した画像の表示システムやその構成方法、或いは該システムを利用した映像の配信サービス等の、従来の映像や放送には見られない利用方法についても、具体的に提案されたものはなかつた。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明の一実施態様によれば、正負の両電荷の注入、輸送することが可能で、該正負の両電荷により生成された正孔と電子の再結合により光を発生可能な有機電界発光素子であり、かつ有機電界発光素子に含まれる再結合による発光物質または該発光物質からの光を受けて二次的に光を発生させることが可能な蛍光物質を含むことが可能な有機電界発光素子及びそれを用いた光電子素子において、光を発生する物質層内部において異方的に光を発生することが可能な少なくとも1つの発光物質または蛍光物質を含み、かつ該発光物質または蛍光物質を構成する分子の中の光の発生に関与する分子骨格の遷移双極子モーメントの大部分がその物質が属する層の中で光の取り出し面の法線方向に対して0度から70度の間の角度で分布することを特徴とする有機電界発光素子及びそれを用いた光電子素子にある。

【0018】また、この有機電界発光素子及びそれを用いた光電子素子において、光を異方的に発生する物質層の外部に取り出される光が偏光特性を有していることを特徴とするというものである。

【0019】また、この有機電界発光素子及びそれを用いた光電子素子において、光を異方的に発生する物質層外部にあって、かつ該有機電界発光素子外部への光の取り出し界面との間に第1種の中間層を含み、かつ該第1種の中間層の屈折率が該光を異方的に発生する物質層の屈折率よりも低いか、または該第1種の中間層の屈折率が1.42以下であることを特徴とするというものである。

【0020】また、この有機電界発光素子及びそれを用いた光電子素子において、第1種の中間層の厚みが取り出される光の波長以上の長さを持つことを特徴とすると

いうものである。

【0021】また、この有機電界発光素子及びそれを用いた光電子素子において、異方的に光を発生する該物質層から取り出される光の強度分布の最大強度を示す方位が、光を素子外部に取り出す取り出し界面の法線軸に対して0度から60度の範囲に存在していることを特徴とするというものである。

【0022】また、この有機電界発光素子及びそれを用いた光電子素子において、発光物質からの光を受けて二次的に光を発生させることができ可能な蛍光物質が異方的に光を発生していることを特徴とするというものである。

【0023】本発明の別の一実施態様によれば、正負の両電荷の注入、輸送することが可能で、該正負の両電荷により生成された正孔と電子の再結合により光を発生可能な有機電界発光素子であり、かつこの有機電界発光素子に含まれる再結合による発光物質または該発光物質からの光を受けて二次的に光を発生させることができ可能な蛍光物質を含むことが可能な有機電界発光素子及びそれを用いた光電子素子において、光を発生する物質層外部にあって、かつ有機電界発光素子外部への光の取り出し界面との間に第2種の中間層を含み、かつ物質層から取り出される光の強度分布が該第2種の中間層を通過した後に拡大していることを特徴とする有機電界発光素子及びそれを用いた光電子素子にある。

【0024】また、この有機電界発光素子及びそれを用いた光電子素子において、第2種の中間層が光散乱することができるか、または光路を拡散させることができることを特徴とするといふものである。

【0025】本発明の別の一実施態様によれば、正負の両電荷の注入、輸送することが可能で、この正負の両電荷により生成された正孔と電子の再結合により光を発生可能な有機電界発光素子であり、かつこの有機電界発光素子に含まれる再結合による発光物質または発光物質からの光を受けて二次的に光を発生させることができ可能な蛍光物質を含むことが可能な有機電界発光素子及びそれを用いた光電子素子において、この光を発生する物質層外部にあって、かつ該有機電界発光素子外部への光の取り出し界面とは反対の方向に第3種の中間層を有し、かつ該第3種の中間層によって該物質層から第3種中間層側に取り出された光が反射されることを特徴とする有機電界発光素子及びそれを用いた光電子素子にある。

【0026】また、この有機電界発光素子及びそれを用いた光電子素子において、第3種の中間層によって物質層から第3種中間層側に取り出された光が正反射以外の方向に反射されることを特徴とするといふものである。

【0027】本発明の別の実施態様によれば正負の両電荷の注入、輸送することが可能で、正負の両電荷により生成された正孔と電子の再結合により光を発生可能な有機電界発光素子であり、かつ有機電界発光素子に含まれる再結合による発光物質または発光物質からの光を受け

て二次的に光を発生させることができ可能な蛍光物質を含むことが可能な有機電界発光素子及びそれを用いた光電子素子において、光を発生する物質層が有機電界発光素子外部への光の取り出し界面に対して平行でない接触面を有する隔壁によって区切られており、かつ隔壁が発光層を横断する高さにわたって形成されているか、または発光層以外の層または基板に形成されていることを特徴とする有機電界発光素子及びそれを用いた光電子素子にある。

【0028】また、この有機電界発光素子及びそれを用いた光電子素子において、取り出し界面から臨む該隔壁の形状が多角形であり、かつ該多角形を形成する隔壁面のうち少なくとも2つが平行であることを特徴とするといふものである。

【0029】また、この有機電界発光素子及びそれを用いた光電子素子において、多角形を形成する平行な隔壁対のうち少なくとも一つが、発生する光の波長の4分の1から2波長分の長さであることを特徴とするといふものである。

【0030】また、この有機電界発光素子及びそれを用いた光電子素子において、取り出し界面から臨む該隔壁の形状が円形であることを特徴とするといふものである。

【0031】また、この有機電界発光素子及びそれを用いた光電子素子において、円形の該隔壁の直径が、発生する光の波長の4分の1から2波長分の長さであることを特徴とするといふものである。

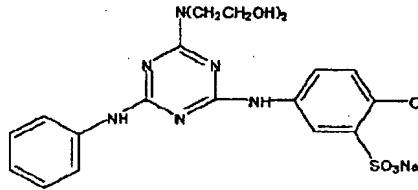
【0032】また、この有機電界発光素子及びそれを用いた光電子素子において、隔壁の光の取り出し界面に対して平行でない接触面が該光を発生する物質層から取り出される光を反射または屈折させることができることを特徴とするといふものである。

【0033】また、この有機電界発光素子及びそれを用いた光電子素子において、隔壁での反射が正反射でないことを特徴とするといふものである。

【0034】また、この有機電界発光素子及びそれを用いた光電子素子において、光を発生する物質層外部にあって、物質層を挟む1対以上の共振器鏡となる第4種の中間層対を含み、かつ第4種中間層対の間の距離が発生する光の波長の4分の1から2波長分の長さの整数倍であることを特徴とするといふものである。

【0035】本発明の別の実施態様によれば、正負の両電荷の注入、輸送することが可能で、該正負の両電荷により生成された正孔と電子の再結合により光を発生可能な有機電界発光素子であり、かつ有機電界発光素子に含まれる再結合による発光物質または発光物質からの光を受けて二次的に光を発生させることができ可能な蛍光物質を含むことが可能な有機電界発光素子及びそれを用いた光電子素子において、光を発生する物質層内部において異方的に光を発生することができる少なくとも1つの発光

物質または蛍光物質を含み、かつ発光物質または蛍光物質を構成する分子の中の光の発生に関与する分子骨格の遷移双極子モーメントの大部分がその物質が属する層の中で光の取り出し面の法線方向に対して0度から70度の間の角度で分布することを特徴とし、かつ、光を発生する物質層外部にあって、かつ有機電界発光素子外部への光の取り出し界面との間に第2種の中間層を含み、かつ物質層から取り出される光の強度分布が該第2種の中間層を通過した後に拡大していることを特徴とするか、または、光を発生する物質層外部にあって、かつ有機電界発光素子外部への光の取り出し界面とは反対の方向に第3種の中間層を有し、かつ第3種の中間層によって物質層から第3種の中間層側に取り出された光が反射されることを特徴とするか、または光を発生する物質層が該有機電界発光素子外部への光の取り出し界面に対して平行でない接触面を有する隔壁によって区切られており、かつ隔壁が発光層を横断する高さにわたって形成されているか、または発光層以外の層または基板に形成されていることを特徴とする有機電界発光素子及びそれを用いた



【0041】また、この有機電界発光素子及びそれを用いた光電子素子において、光を発生する物質層に対して基板側とは反対側の界面より取り出されることを特徴とするというものである。

【0042】また、この有機電界発光素子及びそれを用いた光電子素子において、有機電界発光素子がアモルファスシリコン薄膜トランジスタまたは多結晶シリコン薄膜トランジスタを形成した基板上に形成されているか、または有機薄膜トランジスタを形成した基板上に形成されたことを特徴とするというものである。

【0043】また、この有機電界発光素子及びそれを用いた光電子素子において、有機電界発光素子がアモルファスシリコン薄膜トランジスタまたは多結晶シリコン薄膜トランジスタを形成した基板、または有機薄膜トランジスタを形成した基板と別個に形成された後、一体化されたことを特徴とするというものである。

【0044】さらに、本発明の一実施態様によれば、上述した有機電界発光素子及びそれを用いた光電子素子において、有機電界発光素子が発生する光を左右別々の眼に偏光の違いによって振り分けて到達させることができ眼鏡を装着した利用者によって鑑賞することが可能な立体ディスプレイ、該立体ディスプレイを表示させるための映像情報を立体的に撮影し、必要に応じて画像処理を施した後、記録媒体化、または放送媒体化によって利用者に到達せしめることを特徴とする立体ディスプレイ

光電子素子にある。

【0036】また、この有機電界発光素子及びそれを用いた光電子素子において、隔壁が素子膜面内において発生した偏光方向に平行な方向には形成されているが、偏光方向に垂直な方向には形成されていないことを特徴とするというものである。

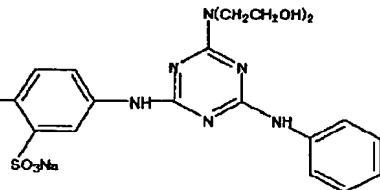
【0037】また、この有機電界発光素子及びそれを用いた光電子素子において、光取り出し面の法線方向に対して0°方向での輝度の半値を示す方向が40°以上であることを特徴とするというものである。

【0038】また、この有機電界発光素子及びそれを用いた光電子素子において、光を発生する物質層にイオン性の有機化合物を含むことを特徴とするというものである。

【0039】また、この有機電界発光素子及びそれを用いた光電子素子において、【化学式1】の有機化合物を含むことを特徴とするというものである。

【0040】

【化1】



鑑賞システムにある。

【0045】さらに、本発明の一実施態様によれば、上述した有機電界発光素子及びそれを用いた光電子素子において、有機電界発光素子が発生する光を左右別々の眼に偏光の違いによって振り分けて到達させることができ眼鏡を装着した利用者によって鑑賞することが可能なディスプレイであって、利用者が該眼鏡を装着していない状況においては通常の画像を鑑賞できるが、該眼鏡を装着している時には偏光の違いによって異なる情報を表示することができるよう信号が分割されていることを特徴とする暗号化ディスプレイ鑑賞システムにある。

【0046】さらに、本発明の一実施態様によれば、上述した有機電界発光素子及びそれを用いた光電子素子において、一つのディスプレイ画面上に部分的に通常のディスプレイ鑑賞、または立体ディスプレイ鑑賞、または暗号化ディスプレイ鑑賞が必要に応じて区分させることができることを特徴とするディスプレイ鑑賞システムにある。

【0047】さらに、本発明の一実施態様によれば、上述した有機電界発光素子及びそれを用いた光電子素子において、画像の供給者と利用者との間の契約内容に応じて、通常のディスプレイ鑑賞、または立体ディスプレイ鑑賞、または暗号化ディスプレイ鑑賞が選択的に利用可能であり、画像の供給者側から提供される記録媒体または放送媒体は同一であっても、利用者側で解読できるデ

コーダの機能が該選択に応じて切り換え可能であり、または契約内容に応じてデコーダの選択内容や期間が適宜変更することが可能であり、該契約内容の契約または変更、または解約がインターネットを介して適宜該利用者の該ディスプレイ鑑賞システムの設定状況を制御することが可能なディスプレイ鑑賞システムサービスにある。

【0048】ここでいう有機電界発光素子とは、有機発光分子を含む発光層に対して、陽極電極から正孔を、陰極電極から電子を注入可能であって、該発光層内部で正孔と電子の再結合によって光を放出することが可能な有機電界発光素子であり、該発光層は単一層であっても、または多層であってもよい。また、該発光層は該正孔と電子の再結合により光を放射する有機発光分子以外に、該有機発光分子から発生した光を吸収して別の光を発生することが可能な蛍光物質（または燐光物質）を含んでいてもよい。また、該発光層は正孔または電子の該発光層内部での易動度を高めることができ正孔輸送物質または電子輸送物質を含んでいてもよい。また、該発光層は特定の空間的位置に正孔または電子を補足するまたは輸送性を低下させるための正孔捕捉物質または電子捕捉物質を含んでいてもよい。更に、これら有機発光分子、蛍光物質（または燐光物質）、正孔輸送物質、電子輸送物質、正孔捕捉物質、電子捕捉物質は同一の層に含まれていてもよく、または別個の層に分離されていてもよい。複数の層に分離されてこれらの構成物質を含む層が形成されている場合も、本発明においては一括して発光層と呼ぶこととする。

【0049】また、本発明の該発光層と、該発光層に正孔または電子を注入する該陽極または該陰極との間に、正孔または電子の注入効率を向上させるための正孔注入層または電子注入層を設けていてもよい。

【0050】また、該発光層や、陽極、陰極、正孔注入層、電子注入層を保持するための基板を設けていてもよく、それら以外の中間層を適宜設けていてもよい。そのような中間層としては光の反射特性を変調するための反射鏡や部分透過鏡、特定光を透過するフィルタ、光の出射タイミングを調整する光スイッチ、光の位相特性を調整するために波長板、光の出射方向を拡散するための拡散板、素子を構成する物質の外部光や熱、酸素、水分等による劣化を防ぐための保護膜、等が挙げられる。これら中間層は該発光層、陽極、陰極、正孔注入層、電子注入層、基板との間、またはその外部に素子特性を著しく劣化させないような仕様で適宜設けることができる。特に、該有機電界発光素子から外部に光が取り出される最表面にあたる層を取り出し最表層と呼ぶこととする。

【0051】また、本発明で言うところの遷移双極子モーメントとは、分子の光による電気双極子遷移を構成する遷移双極子行列要素のうち、非対角要素である遷移モーメントのことを示し、その絶対値は振動子強度に比例し、その方向は光の放射方向や偏光方向を規定してい

る。より具体的に言うと（応用物理学会編『応用物理用語大事典』、オーム社、1998年）、電気双極子とはある距離だけ隔たった位置にある異符号の電荷の対を示し、遷移双極子行列要素とは、双極子放射を伴う量子状態間の遷移確率を計算する時に現れる量で、演算子としての双極子モーメント  $p$  の始状態  $\psi_i$  と終状態  $\psi_f$  の行列要素  $P_{fi} = \langle \psi_f | p | \psi_i \rangle$  のことを示すが、このうち始状態と終状態が異なる電子状態間の遷移（つまり、 $\psi_i \neq \psi_f$ ）を遷移モーメントという。この時、電子の質量を  $m_0$ 、電子状態間の遷移エネルギーの振動数を  $\omega_{fi}$ 、プランク定数を  $2\pi$  で割ったものを  $\kappa$  とすると、振動子強度は

$$F_f = \frac{2}{m_0 \eta \omega_f} | \langle \psi_f | p | \psi_i \rangle |^2$$

【0052】で表される。

【0053】また、本発明に用いることが可能な電界発光材料としては、各種金属錯体型発光材料（配位子として8-キノリノール、ベンゾオキサゾール、アゾメチン、フラン等。中心金属としてはAl、Be、Zn、Ga、Eu、Ru、Pt等）や蛍光色素系発光材料（オキサジアゾール、ピラゾリン、ジスチリルアリレン、シクロベンタジエン、テトラフェニルブタジエン、ビススチリルアントラセン、ペリレン、フェナントレン、オリゴチオフェン、ピラゾロキノリン、チアジアゾロピリジン、層状ペロブスカイト、p-セキシフェニル、スピロ化合物等）を用いることができる。あるいは各種高分子材料（ポリフェニレンビニレン、ポリビニルカルバゾール、ポリフルオレン、等）を発光材料としたり、または非発光性の高分子材料（ポリエチレン、ポリスチレン、ポリオキシエチレン、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸メチル、ポリイソブレン、ポリイミド、ポリカーボネット等）をマトリックスとして、各種発光材料または蛍光材料を混合したり共重合したりすることも可能である。また、各種有機正孔または電子輸送材料（トリフェニルアミン、等）を介在させることもできる。更には、各種正孔または電子注入層（例えばLi、Ca、Mg、Cs、CuPc等）を介在させることも可能であり、素子構成に合わせて適宜材料を選ぶことができる。これら各種の有機電界発光材料の中でも、特にその分子構造の中に、異方的に発光可能な発光の大きな遷移双極子モーメントを持つ有機化合物であることが望ましく、またそのような発光に関わる遷移双極子モーメントを持つ分子骨格部分自身、または該分子骨格部分以外の分子の一部に分子または分子骨格の一部の配向状態を制御することを容易ならしめるような分子構造を有することが望ましい。

【0054】本発明の有機電界発光素子を作成する手段としては、各種薄膜形成技術、例えばスピンドル法、塗布法、キャスト法、スパッタ法、真空蒸着法、分子線

蒸着法、液相エピタキシャル法、原子層エピタキシャル法、ロール法、スクリーン印刷法、インクジェット法、電界重合法、ラビング法、吹き付け法、水面展開法、ラングミュア・プロジェクト膜法、等を用いることができる。また、該発光に関わる遷移双極子モーメントを所望の方位に配向を制御させる手段としては、製膜時の遠心力を利用したスピンドルコート法やその回転軸周りに基板を回す軸性スピンドルコート法、特定方向への吹き付けまたは基板の高速移動または回転法、引き上げ法、射出法、ロール延伸法、等、製膜過程の中で特定方向に所定の遷移双極子モーメントを含む分子骨格部分もしくはそれ以外の配向規制力が大きな分子骨格部分が配向することができる。また、該発光に関わる遷移双極子モーメントを含む分子骨格部分もしくはそれ以外の配向規制力が大きな分子骨格部分が配向することができる。また、該発光に関わる遷移双極子モーメントを含む分子骨格部分もしくはそれ以外の配向規制力が大きな分子骨格部分が配向することができる。また、これら製膜中または製膜後の配向化を促進させるために、基板自身に配向規制力を有するような結晶性基板や、配向膜塗布基板、物理的または化学的な表面処理を施した基板等を用いることができる。また、このような配向処理に適した化合物中の分子骨格としては、配向処理過程で液晶性を示すものが望ましく、配向処理を施した後に、試料温度のガラス転移温度以下への冷却や、光や熱等による反応により分子間に新たな化学結合を形成することにより、その配向状態を固定することも有効である。

【0055】また、基板にはガラス、シリコン、ガリウム砒素、等の無機物質からなる基板や、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリメタクリル酸メチル、等の有機物質からなる基板、或いは両者を複合化させた基板を用いることができる。これら基板はその母材からの切り出し研磨、射出成形等の手法によって形成することができ、その過程で、基板内部または表面に本発明の隔壁や第2種、第3種、或いは第4種の中間層を形成することができ、しかる後に目的とする有機電界発光層を形成することも可能である。また、発光状態を制御するために薄膜トランジスタを形成した基板を用いることも可能であり、係る薄膜トランジスタを形成した基板上に有機電界発光層を形成したり、或いは薄膜トランジスタを形成した基板と有機電界発光層を形成した基板とをそれぞれ別々に形成した後に、両者を接合させることによって一体化させることも可能である。

【0056】また、本発明の有機電界発光素子は、その素子形成の過程で、必要とする光学的素子構造を作製するため、各種精密加工技術を用いることができる。例えば、精密ダイアモンド切断加工、レーザ加工、エッチング加工、フォトリソグラフィ、反応性イオンエッティング、集束イオンビームエッティング、等が挙げられる。また、あらかじめ加工された有機電界発光素子を複数個配列させたり、多層化したり、またはその間を光導波路で

結合したり、またはその状態で封止したりすることもできる。

【0057】また、素子を不活性ガスまたは不活性液体を充填させた容器に保存することも可能である。更にその動作環境を調整するための冷却または加熱機構を共存させることもできる。容器に用いることができる素材としては銅、銀、ステンレス、アルミニウム、真鍮、鉄、クロム等の各種金属やその合金、或いはポリエチレンやポリスチレン等の高分子材料等にこれら金属を分散させた複合材料、セラミック材料等を用いることができる。また、断熱層には発泡スチロール、多孔質セラミックス、ガラス繊維シート、紙等を用いることができる。特に、結露を防止するためのコーティングを行うことも可能である。また、内部に充填する不活性液体としては、水、重水、アルコール、低融点ワックス、水銀、等の液体やその混合物を用いることができる。また、内部に充填する不活性ガスとしては、ヘリウム、アルゴン、窒素、等を挙げることができる。また、容器内部の湿度低減のために、乾燥剤を入れることも可能である。

【0058】また、本発明の有機電界発光素子は、製品の形成後に、外観、特性の向上や長寿命化のための処理を行ってもよい。こうした後処理としては、熱アニーリング、放射線照射、電子線照射、光照射、電波照射、磁力線照射、超音波照射等が挙げられる。更に、該有機電界発光素子を各種の複合化、例えば接着、融着、電着、蒸着、圧着、染着、溶融成形、混練、プレス成形、塗工等、その用途または目的に応じた手段を用いて複合化させることができる。

【0059】また、本発明の有機電界発光素子は駆動させるための電子回路と近接させて高密度実装させることも可能であり、外部との信号の授受のインターフェースやアンテナ等と一体化することもできる。

#### 【0060】

【発明の実施の形態】次に、本発明に係る有機電界発光素子の実施例について、図面もしくは表を用いて説明する。

(実施例1) まず最初に、本発明の基本となる有機電界発光素子に含まれる発光分子または発光分子からの光を受けて2次的に光を放出する蛍光分子発光特性を求めるべき素子の設計指針について説明する。

【0061】本発明の有機電界発光素子においては、その素子設計の基準として、次のような点を最も重要なものとして明確化している。すなわち、正負の両電荷の注入、輸送することが可能で、該正負の両電荷により生成された正孔と電子の再結合により光を発生可能な有機電界発光素子であり、かつ該有機電界発光素子に含まれる再結合による発光物質または該発光物質からの光を受けて二次的に光を発生させることができ有機電界発光素子を含むことが可能であり、かつ該光を発生する物質層内部において異方的に光を発生する有機電界発光素子及びそれを

用いた光電子素子において、少なくとも1つの発光物質または蛍光物質の該光の発生に関与する遷移双極子モーメントがその物質が属する層の中で光の取り出し面の法線方向に対して0度から45度の間の角度で分布することを特徴とする有機電界発光素子及びそれを用いた光電子素子であることがその基本となる。このことを、以下図表を用いて詳細に説明する。

【0062】図1には本発明の有機電界発光素子の基本の素子構造を示した。

【0063】図1の(a)においては、透明基板(7)上に形成された配向発光層(4)からの光を基板側へ取り出す場合の素子構造を示しており、具体的には透明基板(7)上に透明陽極(6)、正孔注入層(5)、配向発光層(4)が順次積層されており、その上に更に電子注入層(3)、陰極(2)、保護層(1)が形成されており、また透明基板(7)の下には取り出し最表層(8)が形成されている。この中で陽極からの正孔、陰極からの電子の注入、再結合により光を発生する発光層(4)は厚さが10nm以上であることが望ましく、有機発光分子が含まれる薄膜層となっている。

【0064】また、図1の(b)においては、特に光の透過性を持たない基板(15)上に形成された配向発光層(12)からの光を基板側とは反対側に取り出す場合の素子構造を示しており、具体的には基板(15)上に、陰極(14)、電子注入層(13)、配向発光層(12)、正孔注入層(11)、透明陽極(10)、取り出し最表層(9)が順次積層されている。この中で陽極からの正孔、陰極からの電子の注入、再結合により光を発生する発光層(4)は厚さが10nm以上であることが望ましく、有機発光分子が含まれる薄膜層となっている。この場合は保護層(1)の機能を取り出し最表層(9)が兼備しているために、保護層は省略されている。また、陰極(2)は反射鏡の役割も兼備している。

【0065】また、図1の(a)及び(b)の場合において、陰極/電子注入層/発光層/正孔注入層/陽極の積層順序を逆にしてもよい。但し、その場合には取り出し最表層側の陰極または陽極が透明なものになるように材質を変更させる必要があり、またその反対側の陽極または陰極が反射鏡の役割を兼備するものに材質を変更させる必要がある。

【0066】これらの基本構成に対して、本発明では該有機発光分子の該発光に関わる遷移双極子モーメントの方位と該有機電界発光素子の光取り出し面の法線方向との角度関係と、関連する層の厚みとの間に、以下に示すような関係が成立立つように寸法設計されていることが重要である。図2にはその説明のための該有機発光分子と光取り出し面との方位関係を示した。その内、図2の(a)には該有機発光分子(16)の遷移双極子モーメント(17)と分子軸との方位関係を示しており、図2の(b)には該有機発光分子(16')やその遷移双極

子モーメント(17')と該有機電界発光素子(18)の光取り出し面の法線方向との角度関係の定義を示している。

【0067】図2の(a)に示すように一般に有機発光分子の構造上の方位軸をM<sub>x</sub>、M<sub>y</sub>、M<sub>z</sub>とすると、その方位軸は発光層中の分子構造によって一義的に定めることができる。(この場合、固体有機薄膜中における置換基の内部回転等は無視するものとする。)これに対して、発光に関わる遷移双極子モーメントはどの発光準位を用いるかによってその方向が変化する。従って、一般にどの発光準位を利用するかによって、該有機電界発光素子の最適な分子配向状態は変化するため、該発光素子の設計にはこの遷移双極子モーメントの方向に関して規定することが必要である。ここでは、着目する発光の遷移双極子モーメントの方向をD<sub>x</sub>軸とし、D<sub>x</sub>軸に垂直で光が最も強く放射される方向をD<sub>z</sub>軸とし、D<sub>x</sub>軸とD<sub>z</sub>軸に垂直な方向の左手系の残りの軸をD<sub>y</sub>軸として定める。また、該発光分子の分子長軸方向をM<sub>x</sub>、分子短軸方向をM<sub>y</sub>とし、M<sub>x</sub>軸とM<sub>y</sub>軸に垂直な方向の左手系の残りの軸をM<sub>y</sub>軸とする(対象な分子の場合は長軸、短軸が定まらない場合もあるが、その場合は特徴的な対称軸を主軸に選ぶとよい。)このように定めると、着目する励起状態の選択によって該発光分子から放出される光の発光スペクトルや放射方向を変調させることができるが、各選択された励起状態に対応した最適な分子配向方向を定めることができる。

【0068】図2の(b)に示すように、有機電界発光素子(18)中に一つの有機発光分子(16')が含まれる場合を最初に検討する。ここで、有機電界発光素子(18)の光の取り出し面を上面とし、その法線方向をS<sub>z</sub>軸、該光取り出し面内にあって該遷移双極子モーメントの方向(すなわちD<sub>x</sub>軸)を正射影した方向をS<sub>x</sub>軸とし、S<sub>z</sub>軸及びS<sub>x</sub>軸に垂直な方向の左手系の残りの軸をS<sub>y</sub>軸とする。このように分子構造、遷移双極子モーメント、有機電界発光素子の各座標軸を定めることにする。ここで、最も効率的な素子構成の設計にとっては、最初に電界発光により光を放出する該遷移双極子モーメントである。この法線方向D<sub>z</sub>軸と素子の取り出し面の法線方向S<sub>z</sub>軸との為す角をθ<sub>1</sub>とし、実際に素子外部に放出される光線と取り出し面の法線S<sub>z</sub>とが為す角をθとする。このような分子配向時にどのようにして素子外部に光が取り出されるかについて以下に定量的に説明し、その最適な配向方向について説明する。

【0069】分子単体の1つの遷移双極子モーメントから放出される光(電磁場)は近似的に励起状態において形成される電子分極の調和振動子が与える遷移双極子モーメント方向に偏光した電磁場として表される。文献(P. Meystre and M. SargentIII, "Elements of quantum optics", 2<sup>nd</sup> ed., Springer-Verlag, Berlin, 1991, ISBN 3-540-54190-X; Sec.1-3 Linear Dipole Oscil

lator) によれば、そのように放出される光(電磁場)のpoynting vector  $S$ は次式で与えられる。

$$S = \frac{e^2 \omega^2 \cos^2 \theta}{16 \pi^2 \epsilon_0 c^3 R^2} \mathbf{n}$$

【0070】ここで、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率、 $c$  は真空中の光速、 $R$  は中心からの距離、 $e$  は素電荷、 $\omega$  は光の振

$$F_{\text{total}} = 2 \times \int_0^{\frac{\pi}{2}} k \cos^2 \theta \times 2\pi \sin \theta d\theta$$

$$= \frac{4\pi k}{3} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = \frac{4\pi k}{3} \left[ -\cos^3 \theta \right]_0^{\frac{\pi}{2}} = \frac{4\pi k}{3}$$

【0071】これから、光強度  $K(\theta)$  の定義式より定数  $k$  を消去して、

$$\therefore K(\theta) = \frac{3F_{\text{total}}}{4\pi} \cos^2 \theta$$

【0072】図3には全光量を規格化した時の1分子が発光層内部で与える発光光量の光の出射方向依存性を示した。但し、ここでは1つの遷移双極子モーメントに対して上下対象に同じ発光を与えることから、その片側からの発光パターンのみを記載した。ここでは、分子の遷移双極子モーメントの傾き角  $\theta_1$  を  $0^\circ$  (遷移双極子モーメントが素子取り出し面に平行) から  $90^\circ$  (遷移双極子モーメントが素子取り出し面に垂直) まで、徐々に変化させた時の角度  $\theta$  方向への相対光量を示しており、全光量(すなわち各グラフの全角度にわたる積分値)はすべて同じである。(実際には反対側へも同じ発光パターンの光が放出されるが、本実施例においては該有機電界発光素子においては反射鏡の役割も果たす電極を対向面に有しているため、この光も反射されて同様に放出されるが、ここでは簡便のため片側への発光パターンのみについて記載する。) まず  $\theta_1 = 0^\circ$  の時、遷移双極子モーメントは光取り出し面と平行となり、 $\theta = 0^\circ$  の方向が最大となり、 $\theta = 90^\circ$  の方向が0となるような  $\cos^2 \theta$  依存性を与える。次に、該発光分子の配向が変化して  $0^\circ < \theta_1 < 90^\circ$  の時、 $Dx$  の方向としては  $+\theta_1$  と  $-\theta_1$  があるので、 $[\cos^2(+\theta_1 + \theta) + \cos^2(-\theta_1 + \theta)]/2$  依存性を持ち、 $\theta = 0^\circ$  の強度が低下し、 $\theta = 90^\circ$  の方向の強度が増加する。 $\theta_1 = 45^\circ$  の時は全  $\theta$  について同じ相対光量となる。更に  $\theta_1$  が増加すると、 $\theta = 0^\circ$  の強度と  $\theta = 90^\circ$  の強度が反転し、 $\theta_1 = 90^\circ$  で  $\theta = 0^\circ$  の方向が0となり、 $\theta = 90^\circ$  の方向が最大となる。このように発光層内部での分子の遷移双極子モーメントを与える発光パターンがその配向方向  $\theta_1$  によって一義的に求めることができた。

【0073】次に、このような発光層から発光層外部に光が取り出された時の発光パターンを求めてみることにする。図4の(a)には発光層(19)内部から取り出し面に対して角度  $\theta_{\text{in}}$  で入射した光が角度  $\theta_{\text{out}}$  で放出

動数、 $\theta$  は調和振動子の法線軸からの角度、 $\mathbf{n}$  は放射方向の単位ベクトルを示す。このことは、調和振動子の発光パターンが  $\cos^2 \theta$  に比例することを示している。物質固有の比例係数を  $k$  とすると  $\theta$  方向の光強度  $K(\theta)$  は  $K(\theta) = k \cos^2 \theta$  で与えられる。あらかじめ発光層内の1分子が与える全光量  $F_{\text{total}}$  との関係を求めておくと、

された場合の光路を示した。発光層内部の屈折率を  $n_{\text{in}}$ 、外部の屈折率を  $n_{\text{out}}$  とする。遷移双極子モーメントの方向  $Dx$  に偏光した光が放出されることから、 $p$  偏光に対する界面での透過率の依存性を求めるとき、文献(辻内順平著、「光学概論I」、理工学基礎講座11、朝倉書店、1979年、第25~32頁)から、

$$t_p = \frac{2 \frac{n_{\text{in}} \cos \theta_{\text{in}}}{\mu_{\text{in}}}}{\frac{n_{\text{out}} \cos \theta_{\text{in}}}{\mu_{\text{out}}} + \frac{n_{\text{in}} \cos \theta_{\text{out}}}{\mu_{\text{in}}}}$$

$$T_p = \frac{n_{\text{out}} \cos \theta_{\text{out}}}{n_{\text{in}} \cos \theta_{\text{in}}} t_p^2$$

【0074】ここで、 $t_p$  は  $p$  偏光に対する振幅透過係数、 $T_p$  は  $p$  偏光に対する透過率、 $\mu_{\text{in}}$  は発光層内の透磁率、 $\mu_{\text{out}}$  は発光層外部の透磁率を示す。ここでは通常の誘電体を考えると、 $\mu_{\text{in}} = \mu_{\text{out}} = 1$  とおける。

【0075】図4の(b)にはこの式を用いて発光層外部の屈折率  $n_{\text{out}} = 1$  (空気の屈折率) に対して、発光層内部の屈折率を変化させた時の透過率を示した。 $\theta_{\text{out}} > 70^\circ$  では発光層内部での全反射の影響で透過率が徐々に減少する。このような透過率特性の場合に図3に示したような1分子の特定遷移双極子モーメントからの発光パターンを重ねたものが、図5及び図6である。傾き角  $\theta_1$  を  $0^\circ$  から徐々に増加させると、同様に  $\theta = 0^\circ$  付近の強度が減少するが、 $\theta = 90^\circ$  付近の強度は透過率が少ないために増加できない。このため、 $0^\circ$  から  $45^\circ$  の範囲では常に  $\theta = 0^\circ$  が最大の取り出し光量を与えるが、 $45^\circ$  から  $90^\circ$  では  $\theta = 70^\circ$  付近が最大光量となる。発光層内部の屈折率  $n_{\text{in}} = 1.4$  の時が図5、発光層内部の屈折率  $n_{\text{in}} = 2.0$  の時が図6であるが、取り出し角依存性はいずれも同様の傾向を示すが、発光層内部の屈折率が高い程界面での反射率が高まり、透過率はその分低下する。例えば一番強く光を取り出しが可能な  $\theta_1 = 0^\circ$  の時を比較すると、 $n_{\text{in}} = 1.4$  の時は透過率 0.97 であるが、 $n_{\text{in}} = 2.0$  の時は透過率 0.90 である。多くの発光層では屈折率は有機発光分子や電極等の介在から 1.6 から 2.0 の範

囲であり、直接発光層と外部の空気とが接することはない。このため、その発光層と光取り出し界面との間に介在する何らかの中間層の影響を無視することができない。

【0076】そこで、次に図7に示すように、発光層(21)と光取り出し面との間に中間層(20)を介在させ、中間層の屈折率nを $n_{in}$ と $n_{out}$ の中間の値にした時の取り出し効率を求める。文献(辻内順平著、「光学概論II」、理工学基礎講座11、朝倉書店、1979年、第50~56頁)から、そのような場合のp偏光の透過率は次式で与えられる。

$$t_p = \frac{2p_{in}}{p_{in}m_{11} + p_{in}p_{out}m_{12} + m_{21} + p_{out}m_{22}}$$

$$T_p = \frac{n_{out} \cos \theta_{out}}{n_{in} \cos \theta_{in}} t_p^2$$

$$p_{in} = \frac{\sqrt{\epsilon_0 n_{in}}}{\cos \theta_{in}}, \quad p_{out} = \frac{\sqrt{\mu_0 n_{out}}}{\cos \theta_{out}}, \quad p = \frac{\sqrt{\epsilon_0 n}}{\cos \theta}$$

$$m_{11} = \frac{(1+y)\cos(k\Delta) + i(y-1)\sin(k\Delta)}{2}$$

$$m_{12} = \frac{(1-y)\cos(k\Delta) - i(y+1)\sin(k\Delta)}{2p}$$

$$m_{21} = p \frac{(1-y)\cos(k\Delta) - i(y+1)\sin(k\Delta)}{2}$$

$$m_{22} = \frac{(1+y)\cos(k\Delta) + i(y-1)\sin(k\Delta)}{2}$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad \Delta = nd \cos \theta$$

$$y = \exp \left[ - \left( \frac{(2d/n \cos \theta)^2}{10\lambda} \right) \right]$$

【0077】ここで、 $\epsilon_0$ は真空中の誘電率、 $\mu_0$ は真空中の透磁率、入は光の波長、dは中間層の膜厚、iは虚数単位である。また、yは可干渉距離の程度を示す変数で、ここでは中間層の膜厚が波長の10倍程度の距離までならば中間層内部で干渉効果が発生することを示している。

【0078】この式をもとに取り出し光量を求めたものが図8である。ここで、波長0.3~0.8μmの範囲で干渉を防止するために中間層の厚みは1mmとし、中間層の屈折率はn=1.5とした。この場合、傾き角θ<sub>1</sub>が0°から50°付近にかけてはθ=0°付近の強度が常に最大であるが、その値は広角になるにつれ徐々に低下していく。取り出し光量自体も傾き角が大きくなるにつれて減少していく。ところが、傾き角θ<sub>1</sub>が70°以上ではθ=50°付近の強度が最大となるような形に変化することがわかる。このように遷移双極子モーメントの形が変化するにつれて光取り出しのパターンは複雑に

変化することがわかる。

【0079】実際の発光層は多数の分子を含むため、発光層内部での発光パターンは1分子の場合と比較してその分子集団の平均的な分布となる。その様子を模式的に示したものが図9である。図9の(a)においてはすべての分子の遷移双極子モーメントが光取り出し面に対して平行に配向しており、その発光パターンは1分子の場合と同じパターンとなる。次に分子の遷移双極子モーメントが光取り出し面に対して平行に配向した状態を中心に、その配向に分布がある場合を示したものが図9の(b)である。この場合はθ=0°が最大となり広角になるにつれて強度が減少するが、図9の(a)に比べて緩やかなものとなる。配向の分布が更に大きくなり、完全にランダムな配向状態になった時の発光パターンを示したものが図9の(c)であり、この時はいずれの方向へも同じ強度で光が放出されることがわかる。この発光パターンは図3のθ<sub>1</sub>=45°の場合と同じである。このように遷移双極子モーメントの配向に分布が存在する時は、図3で検討した場合のθ<sub>1</sub>=0°から45°の場合のいずれかに相当する発光パターンとなることがわかる。従って、他の方向を中心とした配向の分布を持つ場合も、図3で示した配向パターンで発光層内部の発光パターンを示すことができる。このため、今回示した配向パターンを求める過程にすべての多分子の場合の配向パターンも含まれている。

【0080】以上の検討から、最も効率的な光取り出しが可能な有機電界発光素子の設計指針としては、

- 分子構造上の方位軸ではなく、利用する電界発光に関わる遷移双極子モーメントの方向を該有機電界発光素子の光取り出し面に対して特定方向に向けること、
- 発光層から直接外部に光を取り出すことができず、素子界面と発光層との間に中間層が介在する実際の有機電界発光素子においては、少なくとも該遷移双極子モーメントが0°以上から70°より小さい範囲にあることが望ましいこと、の2条件であることが示された。このような条件を満たすように、発光層内部の有機発光分子の方位を制御することで、取り出し効率を最適化することができる。

(実施例2) 次に、具体的に実施例1に示した有機電界発光素子の設計指針に従って素子形成を行った例について図表を用いて説明する。

【0081】先ず図1の(a)の構成にて有機電界発光素子を作成した結果について説明する。

【0082】基板には硼珪ガラス基板(厚さ1mm、屈折率1.51、略号Glass)を用い、このITO透明電極(ITO=indium tin oxide)をスパッタ装置(日立製、DCマグネットロンインライン型IS-1515)を用いてスパッタ法にて薄膜形成し(厚さ150nm)、フォトレジスト法にて図10の(a)のように、中央部に直径1cmの円形電極パターンを形成した(ITOの線

抵抗は $300\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ）。この上に、正孔注入層としてPoly(3-octylthiophene) (Aldrich製、重量平均分子量142,000、図11の(a)参照、略号PT)をスピニコートし（厚さ5nm）、自然乾燥後、更に真空乾燥した。スピニコートにはエイブル製マニュアルスピニナーASS-301を用いた。次に発光層の構成としては正孔輸送層としてPolyvinylcarbazole(Aldrich製、重量平均分子量1,100,000、図11の(b)参照、略号PVC)をスピニコートし(厚さ50nm)、自然乾燥後、更に真空乾燥した。次にその上に、発光分子として4,4'-Bis[4-[N,N-bis(2-hydroxyethyl)amino]-4-phenylamino-1,3,5-triazin-2-yl]amino]-2,2'-stilbenedisulfonic acid, disodiumsalt(同人化学製フルオステインI、図11の(c)参照、略号FB)を用い、媒体としてpoly(vinyl alcohol)水溶液(和光純薬製、平均重合度2,000、対水重量比1:1、図11の(d)参照、略号PVA)に5%分散させた溶液をスピニコートし(厚さ20nm)、自然乾燥後、更に加熱真空乾燥した。このPolyvinylcarbazole層と発光分子分散poly(vinyl alcohol)層を合わせて本発明の実施例の発光層とした。但し、配向状態を変化させた発光層を形成するためには、スピニコーター上の基板の配置に工夫をし、図12のように回転半径の異なる基板ホルダを容易し、中心部ではランダム配向状態、中心から離れるに従って遠心方向により大きな遠心力が作用できるような装置改良を行って配向度を変化させた。すなわち、配向度はスピニコーター上の基板の位置と回転数によって調整し、配向制御されていない薄膜形成時には図12の(a)のホルダを用い、配向制御する場合には図12の(b)のホルダを用いて、基板を真空吸引によってホルダに固定した。遠心試料作製用ホルダは回転中心から一定距離離れたアームを介して、基板がOリング上に吸引固定される構造となっており、装置仕様によっては図12の(c)のように複数の基板を一度に遠心スピニコート可能な装置構成となっている。われわれの装置では最大2枚までの基板装着可能である。但し、このような遠心スピニコーターの仕様は特に本実施例に限定されるものではない。このような手順で、発光層まで形成した後、次にスピニコートされた薄膜試料を真空蒸着装置(ANELVA製、MBE-620-OR)内に装着し、ベース圧力 $1\times10^{-9}$  Torr下にて、電子注入層としてフッ化リチウム(LiF、レアメタリクス製、純度5N)を真空蒸着し(膜厚2nm)、次に陰極として金属アルミニウム(A1、レアメタリクス製、純度6N)を真空蒸着した(膜厚200nm)。このフッ化リチウム及び金属アルミニウムを蒸着する際には図10の(b)のように、下地のITO電極の円形パターン部分を覆うような窓が空いたステン

レス製の金属マスク(厚さ0.5mm)を取り付けた状態で蒸着を行った。次に、蒸着後、試料を装置外部に取り出し、陰極が蒸着されていないITOの端部に陽極用電線を超音波はんだごてで接続し、陰極部分でITOパターン部分と重ならない端部に銀ペースト(アールデック製、5063-AB)を介して陰極用電線を接触させて、UV樹脂にて紫外線硬化させた後、素子の上下の電極が対になった領域を十分覆う面積にわたってエポキシ樹脂にて硬化させて素子封止を行い、図1の(a)における保護層とした。次に、ガラス基板の薄膜が形成されていない光取り出し面を、アセトンを染み込ませた布にてクリーニングした後、フッ素系高分子Teflon(duPont製、Teflon Amorphous Fluoropolymer, AF1600s, 屈折率1.32)をキャストして、膜厚約0.1mmの薄膜を形成し、これを図1の(a)における取り出し最表層とした。このようにして作成された試料を試料Teflon/Glass/ITO/PVC/PT/FB+PVA/LiF/A1と表示することにする。

【0083】更に、配向度の参照試料として、上記試料Teflon/Glass/ITO/PVC/PT/FB+PVA/LiF/A1の作製手順で、電子注入層LiFと陰極A1、及び取り出し最表層Teflonを形成しなかった参照試料Glass/ITO/PVC/PT/FB+PVAを同じ手順で作製した。また、更に配向発光層のFB+PVA層も形成しなかった参照試料Glass/ITO/PVC/PTも同じ手順で作製した。

【0084】また、取り出し効率向上の効果を調べるため、最後の取り出し再表層のみを形成しなかった参照試料Glass/ITO/PVC/PT/FB+PVA/LiF/A1も同様に作製した。

【0085】次に、このようにして作製された本発明の有機電界発光素子の発光素子の特性評価手法について説明する。

【0086】発光に関わる遷移双極子モーメントの配向方向については、以下のような手法で決定した。

#### (1) 面内の配向度

配向度参照試料Glass/ITO/PVC/PT/FB+PVA及びGlass/ITO/PVC/PTを用い、それぞれの参照試料について、垂直入射直線偏光に対する透過吸光度Ab<sub>s</sub>を測定し、光取り出し面内での直線偏光の角度 $\theta$ を変化させて、最大の吸光度Ab<sub>s</sub>となる方向をSx方向、面内でSxに垂直な方向をSy方向とした。測定には吸光度計(日立製、Spectrometer350)を用い、測定波長域300~800nmの範囲で、測定温度室温で、測定した。配向発光層FB+PVAの部分の配向度OP( $\theta=0^\circ$ )は、2つの参照試料のSx方向の吸光度Ab<sub>s</sub>(Sx)とSy方向の吸光度Ab<sub>s</sub>(Sy)から、以下の式によって求めた。

$$\begin{aligned}
 Abs(\theta = 0^\circ; Sx; FB + PVA) &= Abs(\theta = 0^\circ; Sx; Glass/ITO/PVC/PT/FB + PVA) \\
 &\quad - Abs(\theta = 0^\circ; Sx; Glass/ITO/PVC/PT) \\
 Abs(\theta = 0^\circ; Sy; FB + PVA) &= Abs(\theta = 0^\circ; Sy; Glass/ITO/PVC/PT/FB + PVA) \\
 &\quad - Abs(\theta = 0^\circ; Sy; Glass/ITO/PVC/PT) \\
 OP(\theta = 0^\circ) &= \frac{Abs(\theta = 0^\circ; Sx; FB + PVA) - Abs(\theta = 0^\circ; Sy; FB + PVA)}{Abs(\theta = 0^\circ; Sx; FB + PVA) + Abs(\theta = 0^\circ; Sy; FB + PVA)}
 \end{aligned}$$

【0087】ここで、例えば  $Abs(\theta = 0^\circ; Sx; Glass/ITO/PVC/PT/FB + PVA)$  は入射角度  $\theta = 0^\circ$  の時の  $Sx$  方向の偏光に対する試料  $Glass/ITO/PVC/PT/FB + PVA$  の吸光度を示している。この配向度  $OP(\theta = 0^\circ)$  は面内のオーダーパラメタに相当し、完全に  $Sx$  方向に配向している場合は 1、無配向状態では 0 となり、中間の配向状態では 0 から 1 の間の値を取る。図13の(a)には代表的な配向試料の吸収スペクトル  $Abs(\theta = 0^\circ; Sx; FB + PVA)$  と  $Abs(\theta = 0^\circ; Sy; FB + PVA)$  を示した。この配向発光層の吸収スペクトルは  $350\text{ nm}$  付近に 1 つの吸収ピークがあり、これが発光分子  $FB$  の最低励起状態に対応している。 $Abs(\theta = 0^\circ; Sx; FB + PVA)$  と  $Abs(\theta = 0^\circ; Sy; FB + PVA)$  のスペクトルパターンはほぼ同じであり、その強度比が異なるだけであった。また、決定された  $Sx$  の方向はスピントートの遠心力が作用方向に一致しており、その方向に分子骨格が配向していることがわかった。また、図13の(b)には、上式からもとめた配向度  $OP(\theta = 0^\circ)$  を示した。この吸収帯については配向度はほぼ  $0.66664$  であることがわかる。このことは面内の発光分子の配向が  $Sx$  方向を中心に分布していることを示している。

#### (2) 面内の屈折率

発光層の面内の屈折率は、 $Abbe$  の屈折計(アタゴ製)を用いて、 $He-Ne$  レーザを光源として波長  $633\text{ nm}$  で測定した値と、先の(1)で求めた吸収スペクトルを Kramers-Kronig 変換して計算した屈折率分散とを合わせて決定した。主軸は先に求めた  $Sx$  方向とした。

#### (3) 面外の配向

発光分子の発光層面外への配向度は以下の方法で見積もった。その評価用の光学系には図14の(a)のような配置で光励起の発光分布を測定した。配向試料(29)に対して、 $Sx-Sz$  面内にレーザ光を  $p$  偏光で入射する。この時の入射角  $\theta$  に対して、 $Sy-Sz$  面内で放射角  $\psi$  に放射される光励起発光の強度を測定する。但し、入射角の変化によって配向試料内への透過率の違いによる励起光強度の補正を(2)で求めた試料の屈折率を用いて施しておく。まず、発光分子の面外の配向方向は、固定した放射角(例えば  $\psi = 30^\circ$ )に固定した状態で、入射角  $\theta$  を徐々に変化させた時の補正後の発光強度を測定する。この時、最も発光強度が強くなる方向がそ

の発光に関わる遷移双極子モーメントの面外方向  $Dx$  となる。また、 $\theta$  依存性が見られない時は無配向となる。

【0088】ここでは、(1)で求めた吸収スペクトルからその最低励起準位に対応する  $350\text{ nm}$  付近を効果的に光励起するために、QスイッチYAGレーザ(Quantaray製、DCR-3)からの三倍波発生光(波長  $355\text{ nm}$ )で光励起して発光させた。励起光の入射角を変化させるために、ゴニオステージ上の試料基板を固定されたレーザ入射経路に対して回転させると共に、光量計のセンサ部分を別の回転軸のゴニオステージに固定して発光スペクトルの空間分布を測定した。光量計には分光放射照度計(ウシオ電機製、スペクトロラディオメータUSR-40V)を用いて、波長分光と各波長での光強度を一括測定した。また、励起光の混在を防ぐための選択波長フィルタや偏光状態を整えるための偏光子等を適宜用いた。

【0089】図14の(b)には発生した蛍光のスペクトルの一例を示した。(特には説明しないが、下地からの蛍光発生分は配向層のない参照試料で同様の光学系で測定して、その効果を補正した。) 放射角  $\psi$  を変化させて測定した所、そのスペクトルパターンに変化はなく、 $\psi = 0^\circ$  付近が最大強度を与えた。このことから、 $355\text{ nm}$  で光励起した時の遷移双極子モーメントは面外方向に対しても遠心方向を中心に分布していることがわかった。

#### (4) 電界発光スペクトル

次に、作製された本発明の有機電界発光素子に電流注入して発光させた時の発光スペクトル評価手法について説明する。

【0090】基本的には(3)で用いた光励起発光の空間分布の測定系を用いて、今回はレーザ光による励起ではなく、電流注入によって行った。試料には  $Teflon/Glass/ITO/PVC/PT/FB + PVA/LiF/A1$  及び  $Glass/ITO/PVC/PT/FB + PVA/LiF/A1$  を用い、取り出し最表層の  $Teflon$  の有無による外部発光強度の差も評価した。注入電圧は  $10\text{ V}$  に固定し、発光スペクトルの最大値を与える波長  $420\text{ nm}$  における発光強度を評価した。光量計センサは  $Sx-Sz$  面内で角度  $\theta$  を変化させて測定し、 $\theta = 0^\circ$  の強度と、 $\theta$  を変化させて  $\theta = 0^\circ$  の時の強度の半分の強度になった時の角度を半値角とした。

【0091】[表1]には、このようにして評価した結果を示す。2つの試料のいずれに対しても、配向度が向

上するにつれて発光強度が増加していた。また、半値角は配向度の向上と共に狭くなるが、配向度0.6の場合でも半値角は35°であった。また、取り出し最表層にTeflonを形成した試料では、形成しなかった試料に比べ

すべての配向度で発光強度が増大した。

【0092】

【表1】

表 1

構成	配向度	発光強度(cd/m <sup>2</sup> )	半値角(°)
Glass/ITO/PVC / PT/FB+PVA/LiF/Al	0	110	80
	0.1	120	57
	0.2	155	53
	0.3	182	51
	0.4	195	46
	0.5	210	40
	0.6	230	35
Teflon/Glass/ITO/PVC / PT/FB+PVA/LiF/Al	0	120	61
	0.1	130	58
	0.2	165	54
	0.3	195	50
	0.4	208	41
	0.5	222	40
	0.6	242	34

【0093】(実施例3) 次に、別の材料構成で、実施例2と同様の手法で有機電界発光素子の特性を評価した結果について報告する。

【0094】実施例2で用いた配向発光層材料FB+PVA調整時に、レーザ色素のDisperse Orange 13(Aldrich製、正式名称4-[4-(phenylazo)-1-naphthylazo] phenol, DO13と略す)を3%分散させたもの(FB+PVA+DO13と略す)を調整し、実施例2と同様の手順で有機電界発光素子を形成した。その結果、発光波長が500~700nmにかけて広く分布した電界発光が見られた。また、得られた電界発光は同様に遠心方向に偏光しており、異方的な配向状態が形成されていた。また、発光材料のFBを抜いた試料(PVA+DO13と略す)も同様に調整し、同様の手順で有機電界発光素子を形成したが、今回の印加電圧の範囲では発光は認められなかった。このことから、発光材料FBから発生した電界発光が色素のDO13で再吸収されて、DO13がより長波長の蛍光を発生していることが

判明した。

【0095】また、同様にして発光層に実施例2の膜厚の半分の厚みで配向(FB+PVA)層を形成した後、同じく半分の厚みの配向(PVA+DO13)層を形成したところ、強度が半分の同様の電界発光が認められた。但し、配向(PVA+DO13)層がスピンドルコーターの中心部で形成した無配向条件で作製した場合にも、得られたプロードな蛍光は(FB+PVA)層の遠心方向に偏光していることがわかった。

(実施例4) 次に、本発明の有機電界発光素子の発光分布を広げるための手段及びそれを用いた視野角の改善効果を検討した結果について説明する。

【0096】本発明の有機電界発光素子においては、用いる波長にとって最適な方向に発光分子を配列させた状態で光を取り出すことが、取り出し光量が大きくなることは実施例1において説明した通りである。しかしながら、そのことは特定方位に対しては取り出し効率が向上するが、それ以外の方位に対する取り出し効率が低減

し、特にディスプレイとしての利用を考えた場合の視野角特性の低下が懸念される。そこで、光の取り出し最表層と発光層の間に適当な中間層を挿入することで、取り出し効率と放射角の視野特性改善を共に解決するための手段について、説明する。

【0097】実施例1で検討したように、種々の配向角度について最大の発光強度を与える方向は遷移双極子モーメントの法線方向であり、その方向と有機電界発光素子の光取り出し面の法線とを平行にすることが、取り出し効率としては最も高い方向となる。しかしながら、このことはその方向以外への取り出し効率を低減させることになるため、途中になんらかの広視野角化手段が備わることが望ましい。図15にはそのための手段の一例を示した。取り出し効率が強くなる方向は光取り出し面法線方向であるから、その方向に放射された光をなんらかの手段によって出射方向を曲げる手段の一例を図15に示した。図15の(a)は発光層(31)から上部に放射された光の出射方向を曲げるために発光層とは反対側の表面に拡散面が施された第2中間層(30)を設けた場合である。この場合、法線方向に放射された光の方向が曲げられると共に、法線方向以外の方向に放射された光に対しても垂直な入射面を有する拡散面の一部が存在するために素子内部での全反射による光閉じ込めが低減し、より多くの光を取り出すことができる。この時、発光層(31)に隣接する部分に同様の拡散面を設けることも考えられるが、その場合は発光層の面に凹凸を設ける必要があるため、均一な電荷注入が困難となると共に、多重反射等の影響を受けやすくなる。このため、該拡散面と発光層との間は光の波長の10倍以上の距離を設けることが望ましい。かつ、発光層に対して接触している第2中間層との間での反射損失を防止するためにその接触面での屈折率差がないことが望ましい。図15の(b)は発光層(31')から上部に放射された光の出射方向を曲げるために発光層とは反対側の表面にマイクロレンズ群がとりつけられた面が施された第2中間層(32)を設けた場合である。この場合も、マイクロレンズ面と発光層は光の波長の10倍以上の距離を設けることが望ましく、発光層に対して接觸している第2中間層との間での反射損失を防止するためにその接觸面での屈折率差がないことが望ましい。図15の(c)は発光層(31'')から上部に放射された光の出射方向を曲げるために発光層とは反対側の表面に金属微粒子等の内部散乱体がついた第2中間層(33)を設けた場合である。この場合は散乱による放射角の広がりを意図したものであり、特に厚さに関する制約はないが、発光層に対して接觸している第2中間層との間での反射損失を防止するためにその接觸面での屈折率差がないことが望ましい。図15の(d), (e), (f)はそれぞれ図15の(a), (b), (c)に対応して、各発光層(31'', 31''', 31''', 31''')と表面拡散

面付第2中間層(30''), マイクロレンズ群面付第2中間層(32''), 内部散乱体付第2中間層(33'')との間に、単純な第2中間層(34, 34', 34'')をそれぞれ設けた場合の構成を示した。発光層と第2中間層との間に屈折率差がないことが界面での反射防止のためには望ましいが、同時に素子の光取り出し最表面と外部空気との間の屈折率差がないことが素子全体としての取り出し効率向上にあっては必要である。このため、最表層部に設けられた機能的な第2中間層(30', 32', 33')の屈折率をなるべく低減し、発光層との屈折率差を緩和するための単純型第2中間層を導入することで反射損失が低減でき、そのために両者の中間的屈折率を有する層とするか、それとも徐々に屈折率が減少するような屈折率分布を有する層とすることが望ましい。

【0098】また、このような発光層が画像表示用素子のように複数の微細なピクセル配列化されている場合には、隣接する発光層ピクセルの間を仕切っている隔壁層に、発光層内部で光取り出し面に水平な方向に発生した光を垂直な方向に曲げるための斜めの平面または曲面を有する反射面を含む隔壁とすることで更に取り出し効率を向上させることができる。

【0099】本発明の有機電界発光素子を用いると、従来の有機電界発光素子に比べて高い光取り出し効率が得られると共に、最適な視野角特性が得られる。また、素子全体としての最適な発光分子の配向条件が求められるために、利用したい発光波長にあわせた配向手段や方向、中間層等が設計することが可能となり、素子内の発光層以外の層との界面における損失の改善や色度変化の調整が可能となる。更に、得られる発光が1つの発光材料に加えて発光材料からの光を受けて2次的に光を放出する他の発光材料に対しても偏光光を発生することができるため、フルカラーに対応した偏光を発生することができるため、偏光板不要の高コントラストな表示や、偏光状態を利用したカラー立体ディスプレイ等、画像表示素子としての高機能化が図れると共に、新規な光交換機や光演算器等の平面型光情報処理装置が実現できる。

#### 【0100】

【発明の効果】本発明によれば、取り出し効率の良い有機電界発光素子及びそれを用いた光電子素子を提供できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機電界発光素子の基本構造の一例である。

【図2】本発明の有機電界発光素子に用いられる発光材料の分子骨格軸、遷移双極子モーメント、素子取り出し面との間の空間的関係を定める座標の説明図である。

【図3】本発明の有機電界発光素子に用いられる発光材料の遷移双極子モーメントの任意の傾き角に対する素子取り出し面への相対出射光量である。

【図4】本発明の有機電界発光素子の発光層1層から直接光が外部に放出される場合の光学関係と取り出し角のp偏光透過率の関係を示したものである。

【図5】本発明の有機電界発光素子に用いられる発光材料の遷移双極子モーメントの任意の傾き角に対する発光層1層から直接光が外部に放出される場合の素子取り出し面への相対出射光量である。

【図6】図5と同様で内部屈折率がより大きな値の場合の相対出射光量である。

【図7】発光層と素子外部との間に中間層が含まれる時の光学的関係を示した図である。

【図8】発光層と素子外部との間に中間層が含まれる時の素子取り出し面への相対出射光量である。

【図9】本発明の有機電界発光素子に用いられる発光材料の遷移双極子モーメントが複数存在する時の平均的な分布に対する素子取り出し面への相対出射光量である。

【図10】本発明の有機電界発光素子の性能確認のため用いた素子の電極パターンである。

【図11】本発明の有機電界発光素子の性能確認のため用いた化合物の構造式である。

【図12】本発明の有機電界発光素子の性能確認のため用いたスピンコーダーの構造である。

【図13】本発明の有機電界発光素子の性能確認のために作製した素子の吸収スペクトルと配向度パターンである。

【図14】本発明の有機電界発光素子の性能確認のために作製した素子の発光パターンの測定光学系配置と発光スペクトルの一例である。

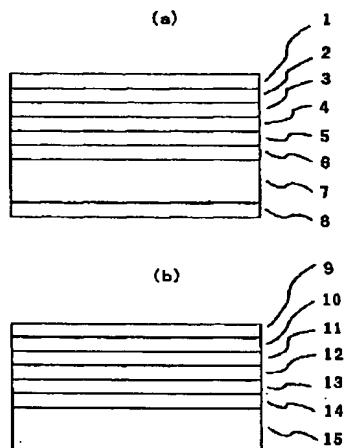
【図15】本発明の有機電界発光素子の放射角改善のための第2中間層の一例である。

#### 【符号の説明】

1…保護層、2, 14, 24…陰極、3, 13…電子注入層、4…配向発光層、5, 11…正孔注入層、6, 10, 23…透明陽極、7…透明基板、8, 9…取り出し最表層、12…配向発光層、15, 22, 25, 25'…基板、16, 16'…発光分子、17, 17'…遷移双極子モーメント、18…有機電界発光素子、19, 21, 31, 31', 31''', 31''…発光層、20…中間層、26…ホルダ、27…オーリング、28…回転軸、29…配向試料、30, 30'…第2中間層（表面拡散面付）、32, 32'…第2中間層（マイクロレンズ群面付）、33, 33'…第2中間層（内部散乱体付）、34, 34', 34''…第2中間層（単純型）。

【図1】

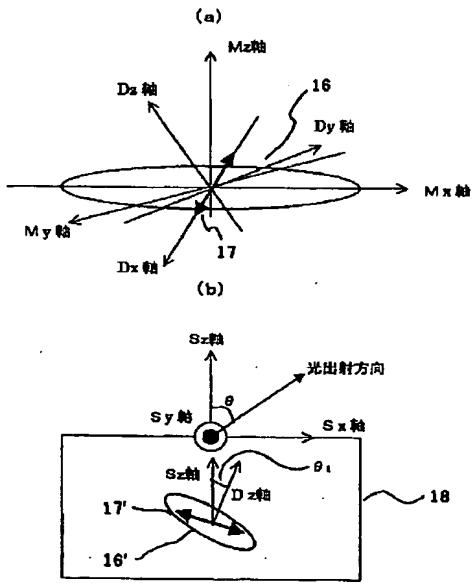
図1



1…保護層	6, 10…透明陽極
2, 14…陰極	7…透明基板
3, 13…電子注入層	8, 9…取り出し最表層
4, 12…配向発光層	15…基板
5, 11…正孔注入層	

【図2】

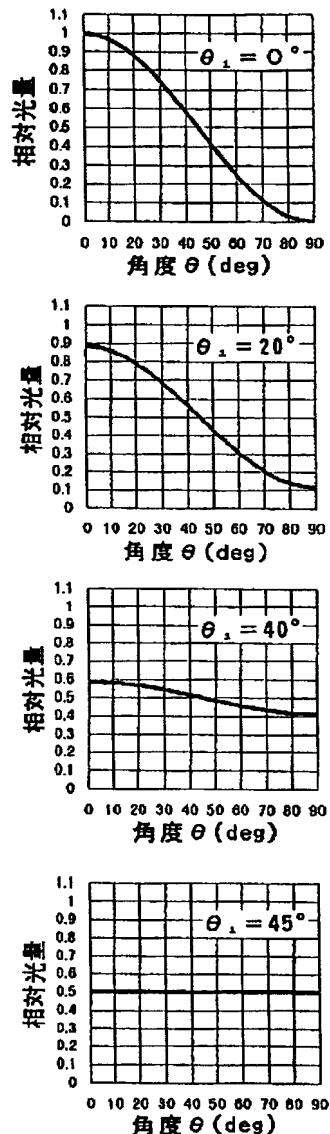
図2



16, 16'…発光分子  
17, 17'…遷移双極子モーメント  
18…有機電界発光素子

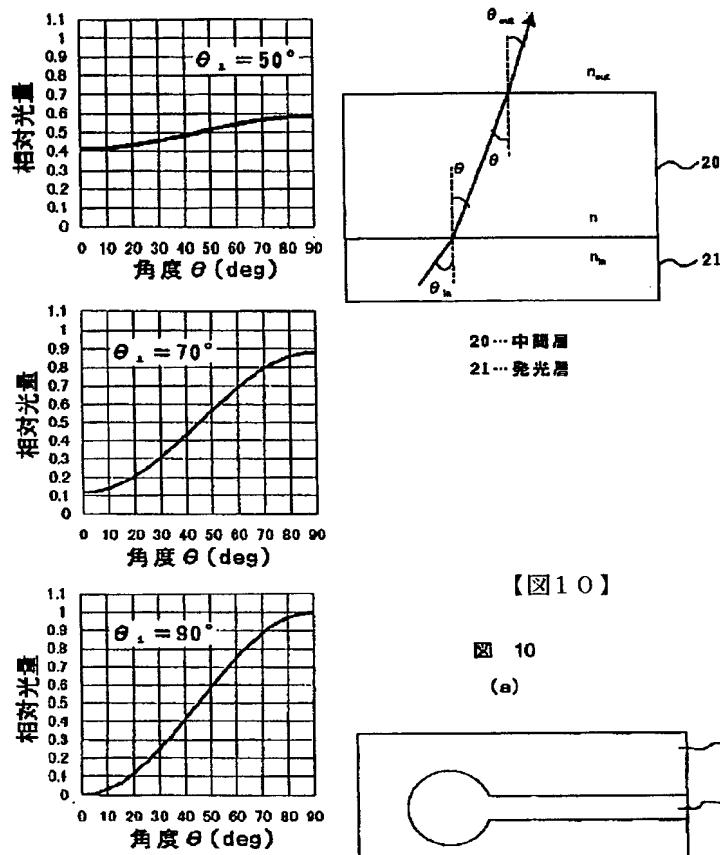
【図3】

図 3



【図7】

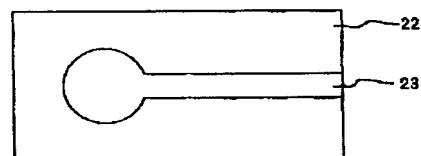
図 7



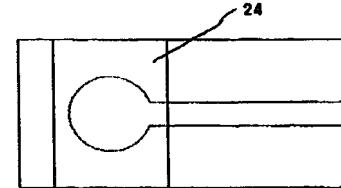
【図10】

図 10

(a)



(b)



22…基板

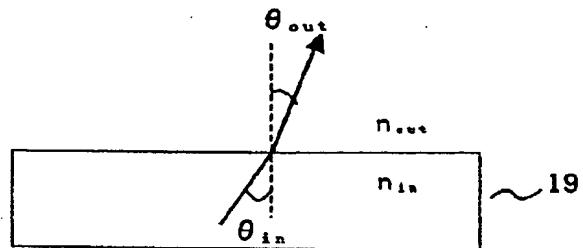
23…透明障壁

24…陰極

【図4】

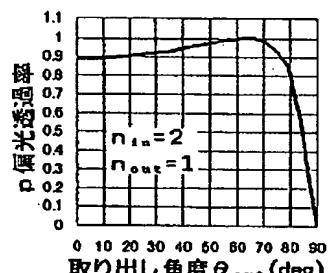
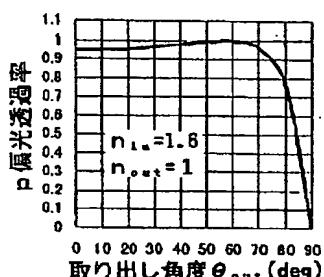
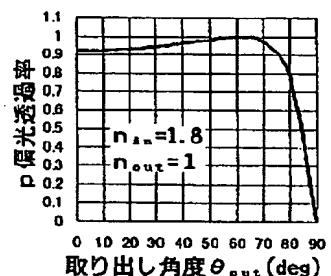
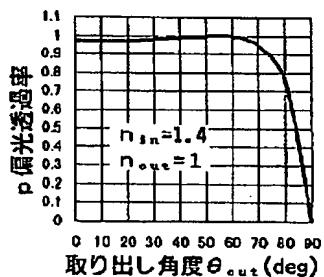
図 4

(a)



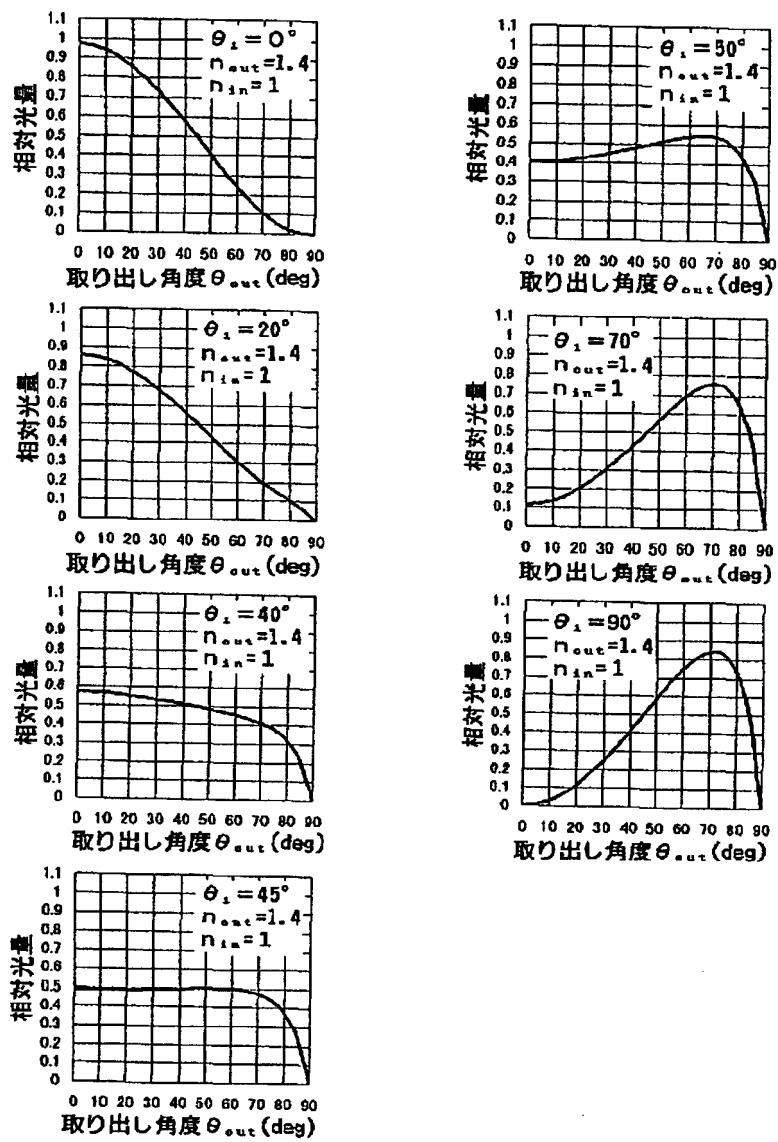
19…発光層

(b)



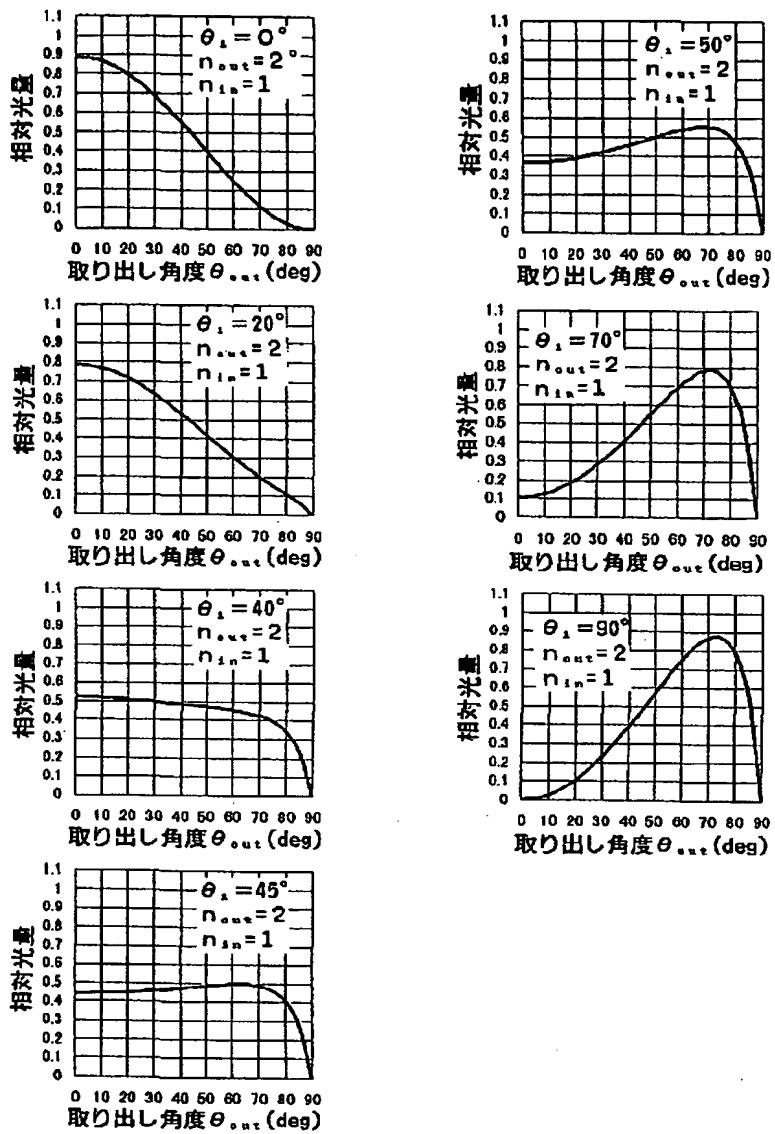
【図5】

図 5



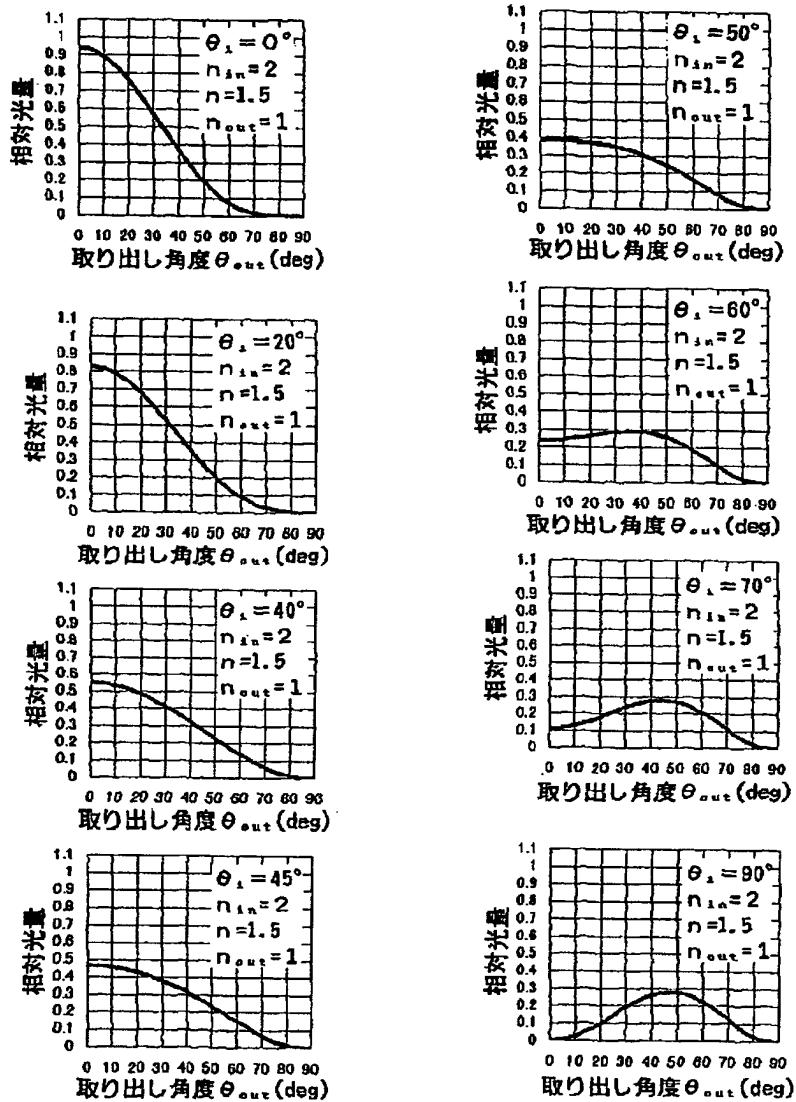
【図6】

図 6



【図8】

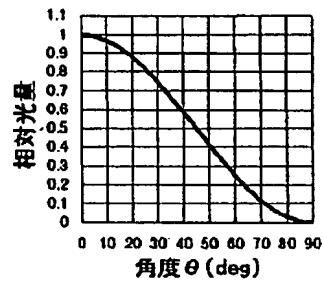
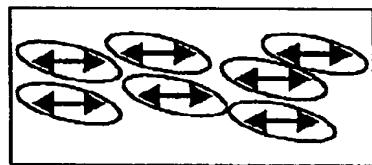
図 8



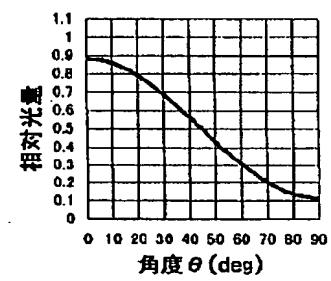
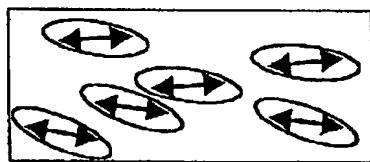
【図9】

図 9

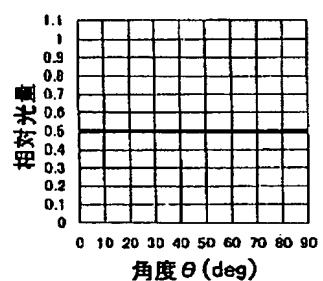
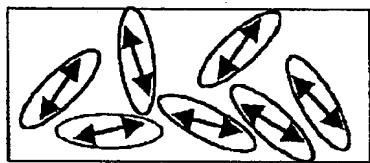
(a)



(b)

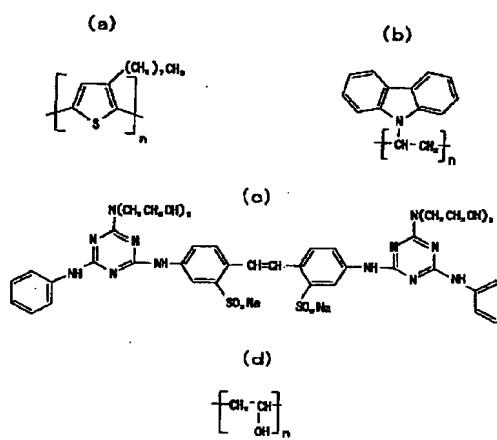


(c)



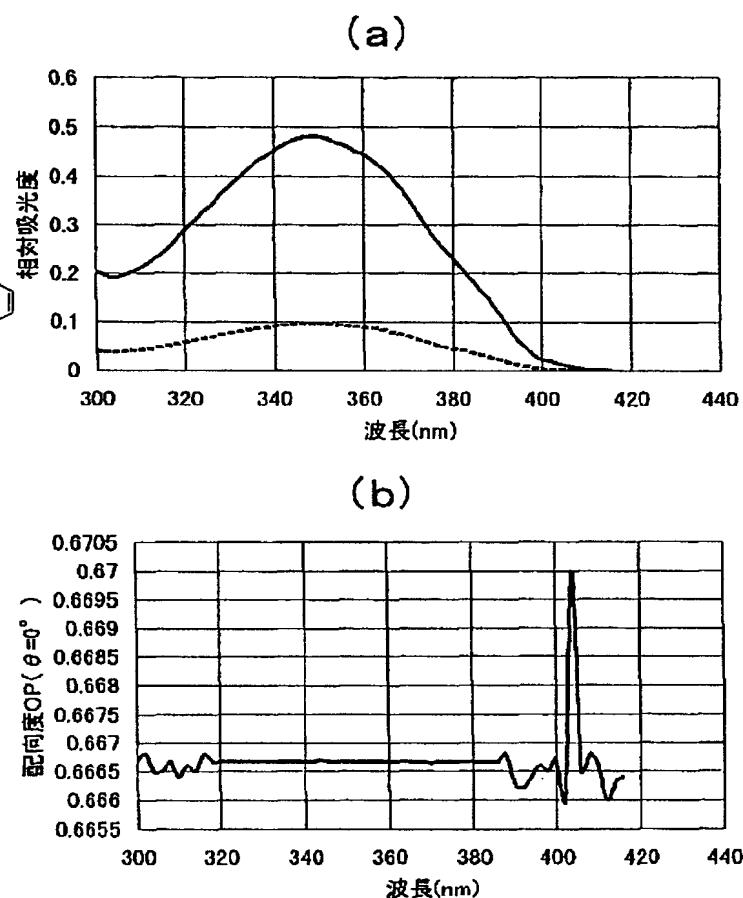
【図11】

図 11



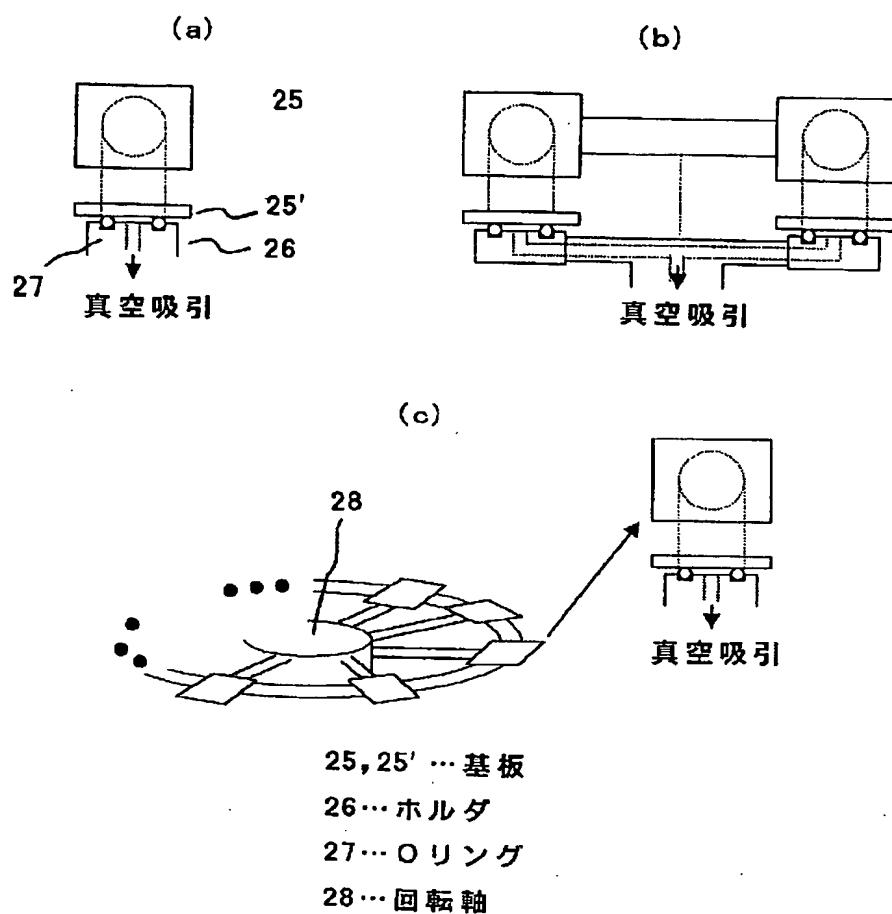
【図13】

図 13



【図12】

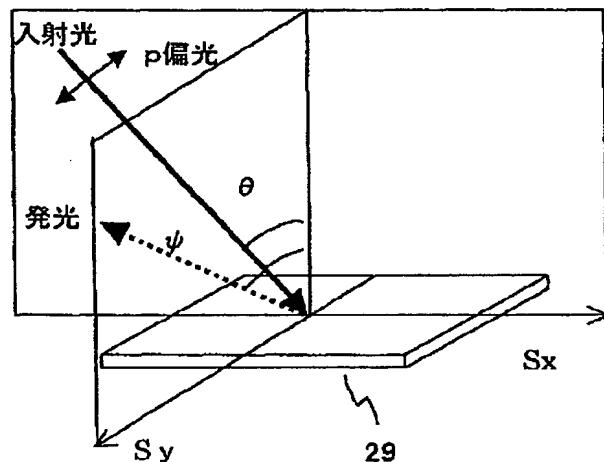
図 12



【図14】

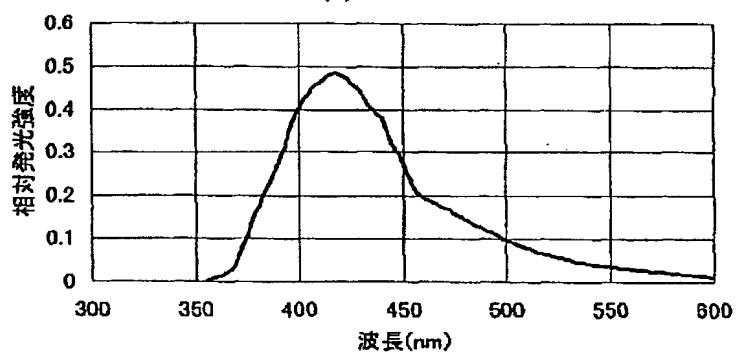
図 14

(a)



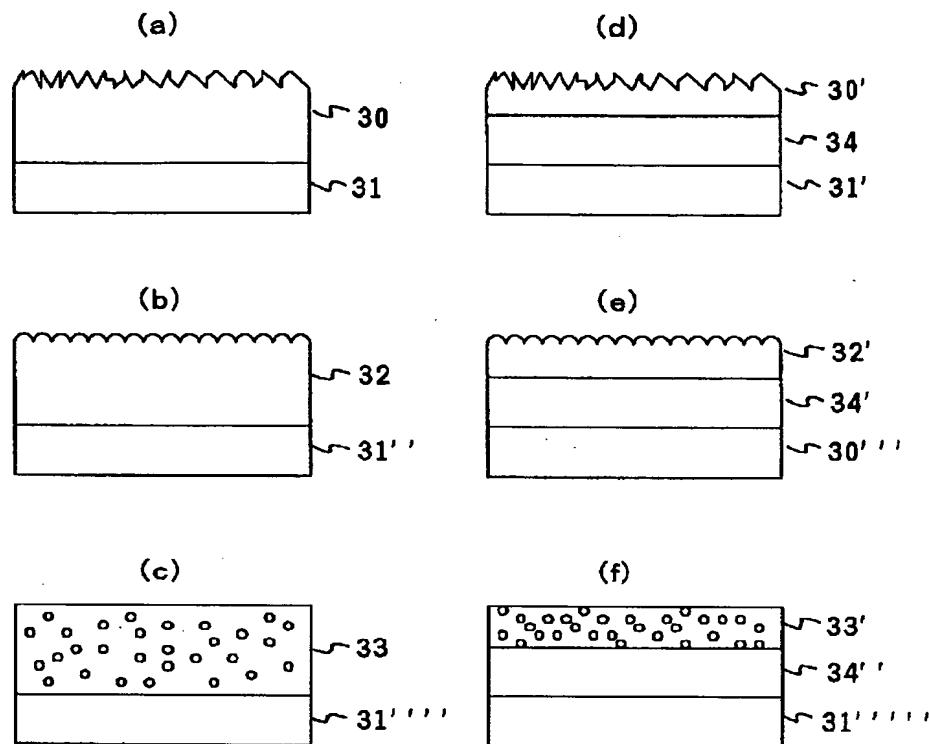
29…配向試料

(b)



【図15】

図 15



30, 30' … 第2中間層（表面拡散面付）

31, 31', 31'', 31''', 31''''', 31'''''' … 発光層

32, 31' … 第2中間層（マイクロレンズ群面付）

33, 33' … 第2中間層（内部散乱体付）

34, 34', 34'' … 第2中間層（単純型）

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**